BOUND BY
R. T. STUART
615 SHIPLEY
ST.
WILMINGTON, DEL.

A. D. CHAMBERS

Die

Anthracenfarbstoffe.

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Ueberſetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Lautert 9117

Die

Anthracenfarbstoffe.

Von

Dr. R. Gnehm,
Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich.

Mit in den Text eingedruckten Abbildungen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1897.

Sonder-Abdruck

aus dem

„Handbuch der chemischen Technologie (Bolley-Engler)".

V. Band. I. Gruppe. 7. Lieferung.

Inhaltsverzeichniß.

	Seite
Geschichtlicher Ueberblick	1
Anthracen	7
Rohanthracen	7
Reinigung des Rohanthracens	7
Anthracensulfosäuren	8
Anthrachinon	10
Anthrachinonsulfosäuren	18
Oxyanthrachinone	22
Substitutionsproducte des Alizarins und der Purpurine	35
Nitroderivate	35
Sulfosäuren	39
Purpurinsulfosäure	40
Anthragallol	42
Tetra-, Penta- und Hexaoxyanthrachinone	44
Alizarinbordeaux	45
Alizarincyanine	54
Alizarincyaninsulfosäuren	59
Anthracenblau	60
Anthrachrysonfarbstoffe	67
Tetranitroanthrachryson	69
Leukooxyanthrachinone	70
Anthradichinone	70
Alizarincyanin G und analoge Farbstoffe	74
Sulfosäuren aus stickstoffhaltigen Oxyanthrachinonderivaten	84
Anthrachinolinchinone	86
Alizarinblau S	89
Alizaringrün S	92
Anhang	99
Farbstoffe aus Dinitronaphtalin. Naphtazarin	99
Galloflavin	105
Trioxybenzophenon und Gallacetophenon	108
Styrogallol	111
Dibromdioxy-β-methylcumarin	111
Alphabetisches Sachregister	113

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
NCSU Libraries

http://www.archive.org/details/dieanthracenfarb00gneh

Geschichtlicher Überblick.

Als die Industrie der Krapppräparate in dem an Scharfsinn und Eleganz sich auszeichnenden Verfahren von E. Kopp[1]), das in der Fabrik von Schaaff und Lauth bereits die Probe im Großbetriebe bestanden hatte, eine werthvolle Bereicherung erhalten sollte, gelangten die epochemachenden Resultate der Arbeit von C. Graebe und C. Liebermann[2]) über die künstliche Bildung von Alizarin in die Oeffentlichkeit und bereiteten in ihren Folgen der neuen sinnreichen und technisch leicht ausführbaren Erfindung mitsammt den älteren Fabrikationsprocessen für Gewinnung von Krappextracten ein baldiges Ende.

Von der Entdeckung der künstlichen Darstellung des Alizarins bis zur rationellen Fabrikation war allerdings noch ein Berg von Schwierigkeiten zu überwinden, und jahrelang noch konnte deshalb der Krapp erfolgreich das Feld behaupten, so daß E. Kopp[3]) Ende 1873 die damalige Situation mit folgenden Worten in zutreffender Weise zu schildern vermochte: „Indessen kann nicht geleugnet werden, daß bis zum jetzigen Augenblick (1873) das Anthracen noch immer zu theuer zu stehen kommt und überdies seine Umwandlung in Alizarin noch stets zu den nicht leicht auszuführenden chemischen Versuchen gehört; hierin liegt wohl der Grund, warum bis zur Stunde das künstliche Alizarin dem Krapp und den aus ihm dargestellten Extracten, also auch dem natürlichen Alizarin und Purpurin, noch nicht eine größere und gefährlichere Concurrenz gemacht hat... Daß künstliches Alizarin den Krapp und seine haupttechnischen Derivate, das Garancine und die Krappblumen, ersetzen und verdrängen wird, ist zwar so bald nicht zu erwarten und wird auch kaum möglich sein. Aber den aus den Krappwurzeln bereiteten Extracten ist es schon ein bedeutender und gefährlicher Concurrent geworden."

---

[1]) Die chemische Technologie der Spinnfasern ꝛc. von Dr. P. A. Bolley, Bd. V, Lief. 1, S. 109, 126. — [2]) Berl. Ber. 1869, S. 14; Engl. Pat. Nr. 3850 vom 18. November 1868; Französ. Pat. Nr. 83 557 vom 14. December 1868. — [3]) Die chemische Technologie der Spinnfasern ꝛc. von Dr. P. A. Bolley, Bd. V, Lief. 3, S. 377, 416.

Rascher und erfolgreicher, als wie damals vermuthet wurde, setzte der Vernichtungskampf ein; nach Verlauf von wenigen Jahren war der Krappbau auf ein Minimum zurückgedrängt.

Wenn im Jahre 1872 die Production an 20-procentigem Alizarin kaum das Quantum von 250 Tonnen (20-procentiger Paste) erreichen mochte, so stieg im folgenden Jahre diese Zahl auf das Doppelte, 1874 auf das Zweiundeinhalbfache, um sich im Laufe der Zeit noch um ein ganz Bedeutendes zu erhöhen. Die heutige Tagesproduction wird wohl auf 40000 bis 50000 kg geschätzt werden dürfen, ein Quantum, das also ganz beträchtlich den früheren Bedarf an Krappfarbstoffen überschreitet.

Diese ungeahnte Entwickelung ist das Resultat verschiedenartiger zusammenwirkender Factoren. Als erster ist zu nennen die Vervollkommnung in der Gewinnung und damit die Verbilligung des Rohmaterials; als zweiter: Ausarbeitung der Fabrikationsmethoden in allen Stadien; als dritter: Entdeckung neuer werthvoller, vom Alizarin und seinen Analogen sich ableitender Derivate; und endlich als vierter: das Erschließen neuer Anwendungsweisen für all' die Erzeugnisse z. B. in der Wollfärberei.

Die ersten Verfahren zur Herstellung von künstlichem Alizarin, welche sich auf die Erzeugung von Dibromanthrachinon als Durchgangsproduct stützen [1]), haben keine technische Bedeutung erlangt; sie verloren ihr Interesse vollkommen, nachdem festgestellt war, daß mittelst der Anthrachinonsulfosäuren die Farbstoffbildung sich einfacher und glatter vollziehen lasse.

Die Versuche, das Anthrachinon zu sulfiren, blieben anfänglich resultatlos weil bei zu niedriger Temperatur gearbeitet wurde; Caro und unabhängig von ihm Perkin haben gleichzeitig die Beobachtung gemacht, daß beim Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure auf höhere Temperaturen Sulfirung eintritt. Die in den hierauf bezüglichen Patenten (Engl. Pat. von Graebe, Liebermann und Caro vom 25. Juni 1869 und Engl. Pat. von Perkin vom 26. Juni 1869) enthaltenen Reactionen bilden die Grundlage der Alizarinfabrikation [2]).

Nicht von der gleichen Bedeutung, aber immerhin von hohem praktischen Werth behufs Gewinnung von reinem Anthrapurpurin ist das ebenfalls von Perkin entdeckte Verfahren zur Darstellung von Anthrachinondisulfosäure aus Dichloranthracen (Engl. Pat. vom 17. November 1869).

Die zahlreichen anderen, nach dem gleichen Ziel hinstrebenden Patente haben höchstens theoretisches oder historisches Interesse.

Nach den Angaben des Perkin'schen Patentes entsteht Anthrachinondisulfosäure; da diese beim Schmelzen mit Alkali Farbstoff giebt, glaubte man, daß sich hierbei, indem zwei Hydroxylgruppen an Stelle der Sulfoxylgruppen getreten, Alizarin gebildet habe. Erst spätere Beobachtungen lehrten, daß die Anthrachinondisulfosäuren in der Schmelze Trioxyanthrachinone (Gelbstich)

[1]) Die chemische Technologie der Spinnfasern ꝛc. von Dr. P. A. Bolley, Bd. V, Lief. 3, S. 409. — [2]) Unabhängig hiervon soll auch in den Höchster Farbwerken und von Born bei Gebr. Gessert die Sulfirung des Anthrachinons entdeckt worden sein.

liefern und bereits im Jahre 1871 wußten die Alizarinfabrikanten, daß das Alizarin nur aus der Anthrachinonmonosulfosäure entsteht, eine Thatsache, die allerdings erst viel später in die Oeffentlichkeit gelangte [1]).

In dem Maße, als sich diese Verhältnisse abklärten, machte sich das Bedürfniß nach rationellen Sulfirungsmethoden geltend; vor Allem suchte man nach Mitteln, welche ein Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen gestatten. Bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure, selbst von 10 procentigem Oleum, mußte ziemlich hoch, auf ca. 270° C. erhitzt werden; hierbei verlaufen Nebenreactionen, welche die Ausbeute an Sulfosäuren verringern; so wurde beispielsweise die Bildung von nicht unbeträchtlichen Mengen an Phtalsäureanhydrid durch Zersetzung von Anthrachinon beobachtet [2]). Durch Einführung von Schwefelsäure mit hohem Anhydridgehalt war der Weg angebahnt, der zu einem sicher zu handhabenden Sulfirungsproceß führen sollte. Bereits im Jahre 1873 hat J. J. Koch in der Fabrik von Gebr. Gessert in Elberfeld mit Erfolg in dieser Richtung gearbeitet und sicher ist, daß ungefähr zur gleichen Zeit und unabhängig andernorts die Lösung der schwierigen Aufgabe in gleichem Sinne gesucht und auch gefunden wurde — eine Leistung, die um so höher anzuschlagen ist, als man damals noch nicht, wie später, Oleum von beliebiger Procentigkeit und in der handlichen Verpackung von heute dem Handel entnehmen konnte.

Nicht minder hervorragend sind die Verbesserungen im Schmelzproceß. Sobald festgestellt war, daß beim Verschmelzen der anthrachinonsulfosauren Alkalisalze mit Aetzalkalien auch eine eigentliche Oxydationswirkung zur Geltung kommt, zeigte sich das Bestreben, Apparatur und Arbeitsweise entsprechend umzugestalten. In den kleinen, mit Rührwerk versehenen und im Oelbade erhitzten Kesseln wurde der Luftsauerstoff thunlichst zur Wirkung gebracht; doch blieb die Ausbeute an Farbstoff niedrig, die Qualität, falls nicht besondere Reinigung erfolgte, gering, denn die Bildung von Oxyanthrachinon und selbst Anthrachinon in oft beträchtlichen Mengen war auf diesem Wege nicht zu verhindern.

Bessere Ergebnisse zeigten sich, als an Stelle der bisher gebrauchten Apparate die sog. Backöfen, d. h. flache Schmelzpfannen, benutzt wurden, in denen das zu erhitzende Material der Luft eine möglichst große Oberfläche darbietet.

Einen bleibenden Erfolg hatte die sogenannte Oxydationsschmelze, d. h. das Verschmelzen der anthrachinonsulfosauren Alkalisalze mit Aetzalkalien in Gegenwart von oxydirenden Substanzen unter Druck. Diese höchst wichtige Neuerung, mit welcher sich die Farbstoffdarstellung erst zu einer mit Sicherheit zu leitenden Operation gestaltete, ist wiederum annähernd um die gleiche Zeit und unabhängig von einander durch verschiedene Chemiker ausgearbeitet worden. So führte J. J. Koch in der Alizarinfabrik von Gebr. Gessert im Jahre 1875 die Druckschmelze ein und benutzte als Oxydationsmittel das heute wohl allgemein gebräuchliche chlorsaure Kali, während in der Farbenfabrik von Bindschedler u. Busch schon 1874 der Schmelze Salpeter zugegeben wurde.

---

[1]) Perkin, Berl. Ber. 9, S. 281 (1876). — [2]) Berl. Ber. 7, S. 1106 (1874).

Im Laufe der Zeit ergab sich auch, daß der große Ueberschuß an Aetznatron, welcher anfänglich wohl durchgehends für die Schmelze angewandt wurde, ohne Nachtheil reducirt werden kann, was zu einer nicht zu unterschätzenden Ersparniß führte.

Während in den ersten Jahren in der Regel ein Gemisch von Mono- und Disulfosäuren verschmolzen wurde, gelangte man später dazu, diese Sulfosäuren in Form ihrer Natronsalze zu trennen und jede für sich allein weiter zu verarbeiten. Damit war die Möglichkeit geschaffen, die einzelnen Farbstoffe, Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin, in ziemlicher Reinheit und ohne Benutzung complicirter und verlustbringender Trennungsmethoden als Handelswaare herzustellen.

Eine geregelte Fabrikation setzt, selbst unter Benutzung aller technischen Fortschritte, die Anwendung eines geeigneten Rohmaterials voraus. Anfangs war das Anthracen rar, die Qualität in der Regel schlecht und der Preis verhältnißmäßig hoch. Mit vermehrter Nachfrage wuchs die Production und geeignete Aufarbeitungs- und Reinigungsprocesse lieferten aus den Theerölen ein verbessertes Product. Die ursprünglichen Bestrebungen, möglichst reines Anthracen herzustellen, wurden in der Folge aufgegeben, nachdem sich herausgestellt hatte, daß eine Waare von 45 bis 50 Proc. Anthracengehalt ohne Schwierigkeit zu verarbeiten ist. Nur für die Bereitung von Dichloranthracen bedarf es eines reineren bezw. hochprocentigeren Productes.

Ein großer Fortschritt lag in der Einführung der Sublimation des Anthracens mit Wasserdampf; die dabei erhaltene äußerst fein zertheilte Waare ermöglicht eine unschwer zu regulirende und vollständige Oxydation.

Besondere Sorgfalt erfordert die Behandlung des Rohanthrachinons; denn nur ein Anthrachinon von hohem Reinheitsgrad läßt sich, wie man schon frühzeitig erkannte, vortheilhaft weiter verschaffen. Eine vorzügliche Reinigungsmethode, die so ziemlich in ihrer ursprünglichen Form heute noch allgemein im Betriebe ist und sich ebenso sehr durch Einfachheit wie durchgreifende Wirkung auszeichnet, wurde schon in den ersten Jahren der Alizarinfabrikation in der Gessert'schen Fabrik in Elberfeld eingeführt und besteht bekanntlich in der Behandlung des Rohanthrachinons mit concentrirter Schwefelsäure bei 110 bis 120°. Indem man dieses Verfahren mit einer nachfolgenden Sublimation combinirte, schuf man eine Arbeitsweise, welche den höchsten Anforderungen an die Vollkommenheit des Endresultates genügen kann.

In der Natur der ersten Entwickelung, welche die neue Industrie nehmen sollte, mußte es liegen, daß man vorerst nur an die Herstellung von Alizarin, des wichtigsten Krappfarbstoffes, dachte. Thatsächlich sprach man anfangs auch nur von künstlichem „Alizarin“ und hielt die ersten Erzeugnisse des Großbetriebes für solches, während sie in Wahrheit wohl durchgehends Gemische darstellten. Bald nahm man gewahr, daß Producte von verschiedenem Verhalten zur gebeizten Faser entstehen können; man sprach von „Alizarin mit Gelbstich“ und „Alizarin mit Blaustich“ und brachte die Waare unter diesen Bezeichnungen in den Handel, ohne sich über die wahren Ursachen ihres Entstehens Rechenschaft geben zu können. Erst mit der Entwickelung der Sul-

firungs- und Schmelzprocesse und in Verbindung mit den Ergebnissen der parallel laufenden wissenschaftlichen Untersuchungen kam allmählich volle Klarheit in die Verhältnisse.

Die Technik machte sich alle diese Errungenschaften zu Nutzen und als Folge hiervon sehen wir die älteren Handelssorten durch reinere ersetzt, ja zum Theil durch solche, welche die einzelnen Farbstoffe in beinahe chemisch reinem Zustande enthalten.

Mit diesen Erzeugnissen, bestehend aus Alizarin und den beiden Trioxyanthrachinonen: Anthrapurpurin und Flavopurpurin, waren bei deren Anwendung in der Textilindustrie Effecte von einer Mannigfaltigkeit zu erzeugen, wie sie ehedem mit Krapp und Krappräparaten bei Weitem nicht erreicht werden konnten.

Nicht lange sollte es dauern, bis es gelang, auch das Purpurin synthetisch darzustellen. Durch Oxydation von Alizarin mit Arsensäure erhielt de Lalande[1]) 1874 das „künstliche Purpurin".

Nun sehen wir in rascher Reihenfolge einige neue Producte auftauchen, welche durch ihre werthvollen Eigenschaften die Grenzen des bisher errungenen Gebietes erweitern sollten. Die Beobachtung Strobel's, daß mit Thonerde gebeizter und mit Alizarin gefärbter Baumwollstoff durch nitrose Dämpfe gelbroth wird, veranlaßte die Badische Anilin- und Sodafabrik[2]) zur Fabrikation von Alizarinorange, eines Körpers, der als Farbstoff, in weit höherem Maße aber als Ausgangsproduct für andere Alizarinderivate von Bedeutung geworden ist. M. Prud'homme[3]) erhielt beim Erhitzen dieses Farbstoffs mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Körper, der bald darauf durch die oben genannte Fabrik im Großen hergestellt und als Alizarinblau[4]) in den Handel gebracht wurde. Größeren Umfang erlangte dessen Anwendung erst, nachdem es gelungen war, ihn in eine lösliche Bisulfitverbindung umzuwandeln[5]) und die guten Eigenschaften des Chromlackes erkannt wurden.

Nach mehrjähriger Pause brachte die gleiche Firma unter den Namen Alizarinmarron (1885) und Anthracenbraun (1886) Producte auf den Markt, die sich speciell für die Zwecke der Wollfärberei eignen. Ersteres besteht im Wesentlichen aus einem Amidoalizarin, das letztere ist das von Seuberlich schon 1877 dargestellte Anthragallol, ein Trioxyanthrachinon, dessen werthvolle Färbeeigenschaften jedoch erst von R. Bohn erkannt wurden.

Wiederum vergehen einige Jahre der Ruhe; da entdeckte R. Bohn[6]) die nach ihm benannte Reaction, die auf dem ganzen Gebiete die regste Thätigkeit entfachte und von ungeahnter Fruchtbarkeit werden sollte. Der Genannte verwandelte das Alizarinblau durch Erhitzen mit concentrirter bezw. rauchender Schwefelsäure in verschiedene neue Körper, unter denen sich einige in Form ihrer Natriumbisulfitverbindungen — Alizaringrün S und Alizarinindigblau S — als brauchbare Farbstoffe erwiesen.

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 2841, 1874. — [2]) Engl. Pat. (H. Caro) Nr. 1229, 1876. — [3]) Bull. soc. Ind. Mulhouse 1877. — [4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, H. Brunck, Berl. Ber. **11**, 522 (1878). — [5]) Dieselbe, D. R.-P. Nr. 17695 (1881). — [6]) D. R.-P. Nr. 46654 und Nr. 47252.

R. E. Schmidt[1]) fand, daß Alizarin bei analoger Behandlung ebenfalls in einen neuen Farbstoff, Alizarinbordeaux, übergeht, eine Beobachtung, die zur Verallgemeinerung der Reaction führte und in die Fabrikation der Anthracenfarbstoffe einen unerwarteten Aufschwung brachte.

Weiteres Studium, an dem sich außer R. Bohn und R. E. Schmidt in hervorragendem Maße Graebe[2]) und Gattermann[3]) betheiligten, klärte die nicht ganz einfachen Vorgänge auf und eröffnete Ausblicke auf neue Ernte.

Als besonderes Interesse beanspruchende, hierher gehörige Erzeugnisse sind hervorzuheben die unter der Bezeichnung „Alizarincyanine“ bekannt gewordenen Producte.

Außer dem Dioxyanthrachinonchinolin und den Oxyanthrachinonen lassen sich obiger Reaction auch andere Derivate erfolgreich unterwerfen; so stellte R. Bohn[4]) aus dem Di-o-Nitroanthrachinon durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure das werthvolle Anthracenblau dar.

Vom α-Nitroalizarin, dessen technische Gewinnung mittlerweile möglich geworden[5]), leiten sich verschiedene Farbstoffe ab. Reductionsproducte liegen im Alizarincardinal und Alizaringranat vor; Alizaringrün der Höchster Farbwerke ist das Analogon des Alizarinblaus.

Durch Anwendung der α- und β-Nitroverbindungen von Anthra- und Flavopurpurin[6]) an Stelle der entsprechenden Alizarinderivate wurden verschiedenartige neue Erzeugnisse gewonnen.

Das künstliche Alizarin fand anfänglich hauptsächlich Eingang in der Rothfärberei und Druckerei; die Blaustichmarken dienten auch für Erzeugung von Violett- und Lilafarben; in der Türkischrothfärberei verschaffte es sich ebenfalls bald Geltung, doch begegnete es dort mancherorts großen Vorurtheilen, obschon seine Anwendung eine bedeutende Vereinfachung der alten, langwierigen und kostspieligen Färbe- und Schönungsproceduren ermöglichte. Mancher Färber hielt, zu seinem eigenen Schaden, nur allzu lange an der Ansicht fest, ein Türkischroth von den bekannten guten Eigenschaften könne nur mit Krapp hergestellt werden. Trotzdem dauerte es nicht allzu lange, bis das künstliche Alizarin überall als Sieger hervorging.

Weitaus hartnäckiger gestaltete sich der Widerstand auf dem Gebiete der Wollfärberei. Bekanntlich wurden zur Hebung der Krappindustrie in Frankreich auf Verordnung von Napoleon I. seit Anfang dieses Jahrhunderts die rothen Militärhosentuche mit Krapp gefärbt. Versuche, den letzteren auch für diese Zwecke durch das künstliche Alizarin zu ersetzen, scheiterten anfänglich an mancherlei — technischen und anderen — Schwierigkeiten. Das Verdienst, diese gehoben zu haben, gebührt vor Allem den unausgesetzten Bemühungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, namentlich eines der Directoren derselben, Dr. H. Brunck, der die Wichtigkeit der Verwendung der Alizarinfarbstoffe auf Wolle in ihrer ganzen Tragweite erkannt und die Einführung dieser

[1]) Chem.-Ztg. 1891, S. 150. — [2]) Ann. 276, 21. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 43, 237; 44, 103. — [4]) D. R.-P. Nr. 67102. — [5]) D. R.-P. Nr. 66811; Nr. 74593. — [6]) D. R.-P. Nr. 70665; Nr. 54624.

Methode in die Technik mit aller Energie bewirkt und gefördert hat [1]). Ganz allmälig gelang es, ein bescheiden umgrenztes Gebiet zu erobern; dieses vergrößerte sich in dem Maße, als neue, für diese Zwecke sich eignende Farbstoffe aufgefunden und passende Beiz- und Färbemethoden geschaffen werden konnten. Eine wesentliche Förderung erhielten diese Bestrebungen durch die von R. Bohn und R. E. Schmidt dargestellten Producte (s. oben), welche als ausgezeichnete Wollfarbstoffe zum Theil von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, zum anderen Theil von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. fabricirt werden.

Auch die Sulfosäuren des Alizarins [2]), die sich anfänglich keine nennenswerthe Beachtung zu verschaffen vermochten, tauchen wieder in verschiedenen Handelsmarken auf und helfen die Zahl der für die Wollfärberei brauchbaren Farbstoffe vermehren. Diese Sulfosäuren, sowie diejenigen verschiedener Alizarinderivate scheinen neuerdings zur Erzeugung licht- und walkechter Färbungen nach einem von den Farbwerken Höchst empfohlenen Verfahren [3]) erhöhte Bedeutung zu erlangen.

Die Beseitigung der Schwierigkeiten, welche sich der Einführung der Alizarinfarbstoffe in das conservative Gebiet des Woll- und Tuchfärbers entgegenstellten, wurde nicht unwesentlich durch den Umstand begünstigt, daß es im Laufe der Zeit gelang, dem Alizarin und seinen Abkömmlingen eine Anzahl Begleiter beizugesellen, welche sich analog wie diese anwenden lassen. An solchen sind zu nennen: Gallein, Coruleïn, Galloflavin, Carbazolgelb u. a. m., besonders aber das Naphtazarin, das mit Chrombeizen schwarze Färbungen erzeugt. Der unter dem Namen Alizarinschwarz von der Badischen Anilin- und Sodafabrik fabricirte Farbstoff scheint als Concurrent des Blauholzes sich mehr und mehr an Terrain zu erobern.

So hat sich also auch hier, in der Wollfärberei, ein Umschwung vollzogen, der auf die Entwickelung der Alizarinfarbenfabrikation von eminent fördernder Wirkung war und für dieselbe, wenigstens in nächster Zukunft, noch weiter fruchtbringend wirken wird.

Anthracen.

Rohanthracen. Das Rohanthracen stellt eine bräunlichgrüne, pulverige oder klumpige Masse dar, in der noch zahlreiche, aus den Theerölen stammende Unreinigkeiten enthalten sind. Als Begleiter des Anthracens sind aufgefunden worden [4]): Paraffin, Acenaphten, Fluoren, Phenanthren, Synanthren (?), Fluoranthen, Pyren, Pseudophenanthren (?), Methylanthracen, Chrysen, Carbazol, Akridin u. a. m.

Reinigung des Rohanthracens. Der zunehmende Verbrauch an Anthracen und die Nachfrage nach gut zu verarbeitenden Handelssorten machen

[1]) Dr. O. N. Witt, Die Alizarinfarbstoffe in ihrer Bedeutung für die Wollfärberei 1892; H. Caro: Ueber die Entwickelung der Theerfarben-Industrie, Berl. Ber. 25, 1047 (1892). — [2]) D. R.-P. Nr. 3565; Przibram u. Co. — [3]) D. R.-P. Nr. 70861 und Nr. 86811. — [4]) Zeidler, Ann. 191, 285.

es erklärlich, daß stets noch neue, zum Theil originelle Vorschläge für die Reinigung des Rohanthracens auftauchen.

Remy und Erhart[1]) empfehlen zur Gewinnung von hochprocentigem Anthracen die Behandlung des Rohanthracens mit festen oder flüssigen Fetten (Oelen), welche die das Anthracen begleitenden Körper lösen. Durch Filtriren, Centrifugiren oder Pressen wird die Flüssigkeit möglichst getrennt und die letzte Spur anhängenden Fettes durch Behandeln mit Alkalien (Verseifung) oder durch Extraction mit Petroleum entfernt.

Für die Reinigung ganz schlechter Anthracensorten ist 1884 in der Fabrik von Bindschedler, Busch u. Co. vorübergehend ein Verfahren benutzt worden, welches auf der Anwendung heißer alkalischer Harzseifelösung beruht; letztere besitzt ein gutes Lösungsvermögen für die niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe, während Anthracen davon nur in geringen Mengen aufgenommen wird; doch ist nur ein befriedigendes Resultat zu erzielen, wenn die Trennung (Filtration oder Ausschwingen) bei Siedehitze vollzogen wird, weil beim Abkühlen die Unreinigkeiten sich theilweise wieder ausscheiden. Das Verfahren ist ziemlich kostspielig.

Ein sehr hochprocentiges und von Carbazol freies Anthracen soll gewonnen werden durch Behandeln des Rohanthracens mit der anderthalb- bis zweifachen Menge Theerbasen (Pyridinbasen) in der Wärme[2]).

Anstatt in Rührapparaten u. s. w. zu arbeiten, will J. Bueb[3]) das Anthracen in breiigem Zustande in der Centrifuge mit zerstäubter Reinigungsflüssigkeit behandeln.

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) haben in der flüssigen schwefligen Säure ein Mittel gefunden, welches das Anthracen nur in geringen Mengen, dessen Begleiter dagegen zum größten Theil leicht auflöst und sich deshalb zur Reinigung gut eignen soll.

Neuerdings werden von derselben Firma zu gleichem Zwecke technisches Aceton bezw. Acetonöle[5]) vorgeschlagen.

Reines Anthracen schmilzt nach neueren Untersuchungen bei 216,55° C.[6]) und siedet bei 351° C.[7]).

Anthracensulfosäuren.

Unsere Kenntnisse über das Verhalten des Anthracens zu Schwefelsäure haben in der letzten Zeit eine interessante Erweiterung erhalten. Alle früheren Versuche, durch Sulfirung des Anthracens direct zu Anthracenmonosulfosäure zu gelangen, sind erfolglos geblieben. Die Angaben von

---

[1]) D. R.-P. Nr. 38417 vom 19. Jan. 1886 (erloschen im Mai 1888); Engl. Pat. Nr. 10695, 1886. — [2]) Chemische Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg, D. R.-P. Nr. 42053 vom 15. April 1887; Engl. Pat. Nr. 5785, 1887. — [3]) Pat.-Anmeld. vom 12. Aug. 1892 (versagt). — [4]) D. R.-P. Nr. 68474 vom 20. März 1892; Engl. Pat. Nr. 5539, 1892; Franz. Pat. Nr. 220621. — [5]) D. R.-P. Nr. 78861 vom 15. April 1894. — [6]) A. Reissert, Berl. Ber. 23, 2248 (1890). — [7]) R. Schweitzer, Ann. Chem. Pharm. 264, 193.

Linke [1]), welcher zwei Monosulfosäuren erhalten haben wollte, konnten von Liebermann und Boeck [2]) nicht bestätigt werden; sie erhielten stets Anthracendisulfosäuren. Graebe und Liebermann [3]) berichten über eine Monosulfosäure, die sie in Form des Bleisalzes in ganz geringer Menge isolirten, doch verzichtete bei späterer Gelegenheit Liebermann [4]) auf die directe Sulfirung und ging mit Erfolg zur indirecten Methode, Reduction der Anthrachinonmonosulfosäure, über.

Der Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis [5]) ist es gelungen, durch Behandeln von Anthracen mit verdünnter Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 110 und 150° C. neben Disulfosäuren (α, β und γ) und unangegriffenem Anthracen in guter Ausbeute Anthracenmonosulfosäure darzustellen.

Nach der Patentschrift werden in einem mit Rührwerk versehenen Autoclaven 100 kg Anthracen von 75 bis 80 Proc. Reingehalt einige Stunden mit 200 kg Schwefelsäure von 53° B. auf 120 bis 135° C. erhitzt, bis eine Probe das fast vollständige Verschwinden des Anthracens anzeigt. Das Reactionsproduct wird in 1000 Liter Wasser eingetragen, mit Soda neutralisirt und der Krystallisation überlassen. Das Natriumsalz der Monosulfosäure, das in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, krystallisirt als grünlich schillernde Masse aus. Das durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigte Salz ist identisch mit demjenigen, welches nach Liebermann aus Anthrachinonmonosulfosäure gewonnen wird. Die freie Sulfosäure bildet schwach röthlichweiße Blättchen, die in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in warmem Eisessig gut, in Benzol, Aether, Aceton und Chloroform kaum oder gar nicht löslich sind. Durch Oxydation geht sie in Anthrachinonmonosulfosäure über, die beim Verschmelzen mit kaustischem Natron ein sehr reines Alizarin liefert.

Derivate dieser Anthracenmonosulfosäure beschreibt W. Heffter [6]).

Auch durch Erhitzen von Anthracen in fein zertheiltem Zustande mit Alkalibisulfiten [7]) auf 140 bis 150° entsteht ein Gemenge von Sulfosäuren, aus welchem die Monosulfosäure, wie oben angegeben, zu isoliren ist.

Anthracendisulfosäuren bilden sich als Hauptproduct, wenn 1 Theil gereinigtes Anthracen mit 4 bis 5 Theilen Schwefelsäure von 53 bis 58° B. auf 140 bis 145° C. erhitzt wird [8]).

Aus dem Sulfirungsgemisch kann diejenige Disulfosäure, welche bei der Oxydation Anthrachinon-β-disulfosäure liefert, auf folgende Weise getrennt werden [9]). Die Anthracenmonosulfosäure wird durch Kochsalz aus dem Sulfirungsgemisch abgeschieden, aus den Mutterlaugen durch Erhitzen mit

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 2, 11, 222. — [2]) Berl. Ber. 11, 1613. — [3]) Berl. Ber. 1, 187. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 212, 43 u. 44 (1881). — [5]) D. R.-P. Nr. 72226 vom 31. Jan. 1893; Franz. Pat. Nr. 227296; Engl. Pat. Nr. 1280, 1893. — [6]) Berl. Ber. 28, S. 2258 (1895). — [7]) Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, D. R.-P. Nr. 77311 vom 24. November 1893. — [8]) Dieselbe, D. R.-P. Nr. 76280 vom 24. November 1893. — [9]) Dieselbe, D. R.-P. Nr. 73961 vom 4. Juli 1893; Zusatz zu D. R.-P. Nr. 72226.

Salzsäure unter Druck (wobei die einen Disulfosäuren in Anthracenmonosulfosäure oder Anthracen zurückverwandelt werden) oder durch Eindampfen ein Gemenge zweier Anthracendisulfosäuren dargestellt und dieses endlich nach Ueberführung in die Baryumsalze durch Behandlung mit heißem Wasser getrennt. Man gewinnt so vorwiegend die neue Säure, welche bei der Oxydation in Anthrachinon-β-disulfosäure übergeht, während die Anthracen-γ-disulfosäure, die zum Flavopurpurin führt, nur in sehr geringer Menge erhalten wird.

Technische Bedeutung scheint die neue Methode bis jetzt nicht erlangt zu haben.

Anthrachinon.

Durch Behandeln von Anthracen mit oxydirenden Substanzen, wie Salpetersäure, Chromsäure in essigsaurer Lösung u. s. w., bildet sich Anthrachinon. Von den zahlreichen Vorschlägen für die Ausführung dieses Oxydationsprocesses im Großbetriebe hat sich ausschließlich die Anwendung einer wässerigen Lösung von Kalium- bezw. Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure bewährt. Das Arbeiten in einer verhältnißmäßig einfachen Apparatur, vollständige Oxydation, leichte Ueberwachung, die Möglichkeit, den größten Theil des angewendeten Bichromates wieder nutzbar zu machen u. s. f., sind Vorzüge, welche dieses Verfahren vor anderen auszeichnen.

Von Belang ist die Beschaffenheit des Rohmaterials. Anthracensorten von 40 Proc. oder noch geringerem Reingehalt lassen sich nur schwer und mit Verlust verarbeiten; am besten eignet sich Handelswaare von 45 bis 55 Proc. Anthracengehalt. Doch ist die Procentigkeit nicht allein maßgebend; die Natur der das Anthracen begleitenden Substanzen hat einen großen Einfluß auf den Gang der Oxydation und die Reinigungsarbeit. Der Praktiker hält sich deshalb sehr an die Provenienz der Waare, denn er weiß, daß Erzeugnisse verschiedener Herkunft, möglicherweise gleich reich an Anthracen, doch ganz abweichendes Verhalten zeigen können.

Die Untersuchung der Handelsanthracene, soll sie zuverlässige Anhaltspunkte geben, hat diesen Factoren Rechnung zu tragen.

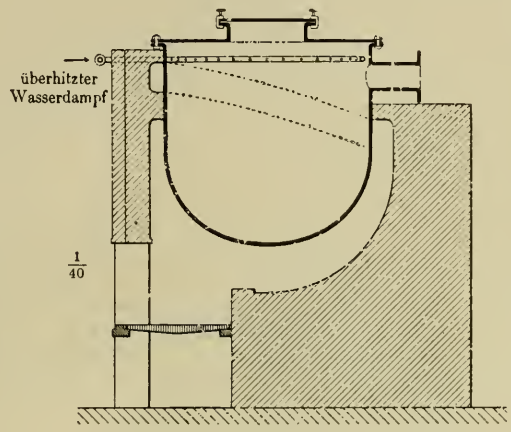
Zur quantitativen Bestimmung des Anthracens wird die Luck'sche Methode benutzt[1]), welche allgemein von Producenten und Consumenten anerkannt ist. Handelt es sich um Waare einer neuen Bezugsquelle oder von unbekannter Herkunft, so wird es sich in der Regel empfehlen, mit einer kleinen Partie einen Oxydations- und Reinigungsversuch vorzunehmen, welcher der gewöhnlichen Arbeitsweise möglichst angepaßt ist. Das Rohanthrachinon soll hierbei als ein zartes, braungelbes oder braunes Pulver erhalten werden und nicht etwa in Form von klebrigen oder schmierigen Klumpen, die leicht zusammenballen und die folgenden Manipulationen des Filtrirens, Waschens, Pressens und Trocknens ꝛc. erschweren.

Vor der Oxydation muß das Anthracen in einen Zustand feinster Vertheilung gebracht werden, was durch Mahlen und Sieben, besser jedoch durch die jetzt allgemein gebräuchliche Sublimation mit Wasserdampf zu erreichen ist.

[1]) Berl. Ber. 6, 1347 (1873).

Zu diesem Zwecke können Apparate verschiedenster Form und Anordnung dienen. Ganz gut eignen sich hierfür die flachen, schmiedeisernen Kasten, wie sie mancherorts zum Sublimiren des Diphenylamins in Anwendung sind. Noch besser bewähren sich gußeiserne Kessel von nebenstehender Form (Fig. 1) die je mehrere Hundert Kilogramm Anthracen fassen. Diese Kessel sind sorgfältig bis unterhalb der oberen Flansche einzumauern, um Condensationen im Inneren möglichst zu verhindern, weil anderenfalls der seitliche Abzugsstutzen leicht verstopft und dadurch der Betrieb gestört werden kann. Das Heizen geschieht direct mit Steinkohle oder Torf. Der seitliche Abzugsstutzen steht mit der Condensationseinrichtung in Verbindung, welche genau gleich beschaffen ist, wie diejenigen für die Anthrachinonsublimation (s. unten).

Fig. 1.

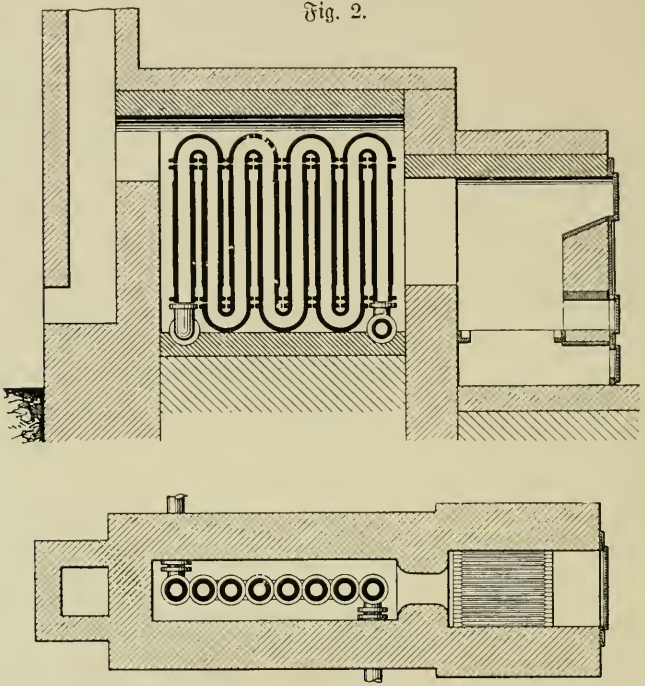


In unmittelbarer Nähe der Sublimirapparate befinden sich die Ueberhitzer, in welchen der zur Sublimation verwendete Wasserdampf zweckmäßig auf etwas über 200° erhitzt wird. Vorrichtungen dieser Art giebt es zur Auswahl, doch sind nicht alle Constructionen von gleicher Solidität. Als Beispiel eines dauerhaften Schlangenüberhitzers sei derjenige von Krigar und Ihssen erwähnt (Fig. 2, a. f. S.); dieser besteht aus mehreren concentrischen Doppelrohren (das eine aus Guß-, das andere aus Schmiedeisen), die mit Bogenstücken verbunden sind. Diese Schlangen sind in horizontaler oder verticaler Lage über dem Roste bezw. über einem den Rost überspannenden und durchbrochenen Gewölbe einzumauern und zwar zweckmäßig derart, daß die Verbindungsstücke (Bogen) vor directer Berührung mit der Flamme geschützt bleiben. Ein solcher Ueberhitzer genügt für die Speisung von zwei bis drei Sublimirkesseln. Beim einen Ende der Schlange tritt der Dampf ein, das andere ist durch ein möglichst kurzes Rohrstück mit dem Sublimirkessel verbunden.

Das Anthracen wird durch das Mannloch in Partien von 200 bis 350 kg in die Kessel eingefüllt und, nachdem der Mannlochdeckel dicht aufgesetzt, das Heizen begonnen. (Das Arbeiten mit Rohanthracen erfordert Reinlichkeit und etwelche Vorsicht, denn es greift die Athmungsorgane an und hat auf Augen und Haut eine stark reizende Wirkung. Es rührt dies von einem Gehalt an Akridin her. Akridin und seine Salze bringen schon in verdünnten Lösungen heftiges Brennen auf der Haut hervor; der Staub erregt starkes Niesen. Das „Jucken“ und „Beißen“ hält oft längere Zeit an.) Hat die Temperatur im

Inneren 230 bis 240° erreicht, so läßt man durch Oeffnen des im Verbindungsstück angebrachten Hahnes überhitzten Wasserdampf in solcher Menge

Fig. 2.



eintreten, daß gleichmäßige Sublimation stattfindet. Die Dämpfe entweichen durch den Abzugsstutzen und treffen im Condensationsapparate mit einem feinen Wasserregen zusammen. Die Condensationsproducte sammeln sich in einem großen geschlossenen Holzkasten, in welchem sich ein mit Tuch überspannter Siebboden befindet. Der größte Theil des Wassers fließt durch das Filter unter den Siebboden und von hier durch einige in der Wand befindliche Oeffnungen aus dem Kasten heraus, während das äußerst fein zertheilte Anthracen auf dem Filter zurückbleibt. Es stellt eine gelbliche, schwammige Masse dar, die mit Wasser vollgesogen

ist und in diesem Zustande direct weiter verarbeitet wird. Eine Operation dauert 6 bis 8 Stunden.

Zur Oxydation benutzt man am besten große ausgebleite Holzstanden von 6000 bis 9000 Liter Inhalt, welche mit Deckel und eisernem, verbleitem Rührwerk versehen sind (Fig. 3). Im Boden befindet sich eine mit Blei ausgeschlagene, mit einem Strümpfel aus Hartblei verschließbare Oeffnung, die ein rasches Entleeren ermöglicht. Das einer Kesselcharge entsprechende Sublimat wird in der Regel sammthaft in einen Oxydationsbottich gebracht.

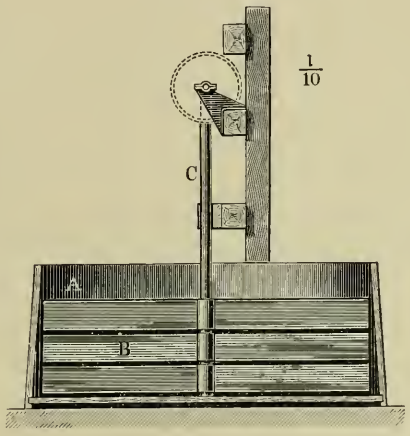
Die Bildung des Anthrachinons erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10} + 3O = H_2O + C_{14}H_8O_2$$

Auf 1 Mol. Anthracen ist somit theoretisch 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ bezw. $Na_2Cr_2O_7$ erforderlich.

Die Menge des Oxydationsmittels hängt jedoch nicht nur vom Gehalt des Rohmaterials an Anthracen ab, sondern wird mit beeinflußt durch die Natur der in demselben vorhandenen fremden Körper. Während man früher glaubte, bis zu $1^1/_2$ und noch mehr Theilen $K_2Cr_2O_7$ anwenden zu müssen, zeigte die Erfahrung, daß mit kleineren Mengen auszukommen ist. Es fällt hierbei in Betracht, daß das Anthracen durch oxydirende Substanzen leichter angegriffen wird, als andere, im Rohanthracen enthaltene Körper. In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, wie oben angedeutet, durch Vornahme von Versuchen die günstigsten Verhältnisse festzustellen.

Fig. 3.



Für 100 Theile eines 45 procentigen Anthracens wird in der Regel die Anwendung von 92 bis 95 Theilen Kaliumbichromat (bezw. die entsprechende Menge Natriumbichromat) und 140 bis 145 Theilen Schwefelsäure von 66° B. sich als zweckmäßig erweisen.

Auch die Concentration der Bichromatlösung ist nicht ohne Wichtigkeit; allzu concentrirte Lösungen, wie sie früher benutzt wurden, liefern oft ein schmieriges, leicht zusammenballendes Rohanthrachinon, während in Gegenwart von viel Wasser eher ein pulveriges Product erhalten wird.

Zur Ausführung der Oxydation wird zweckmäßig etwas Wasser und die berechnete Menge Bichromat in den Bottich eingetragen und darauf durch ein bis beinahe auf den Boden reichendes, unten offenes Bleirohr Dampf eingeleitet, bis das Bichromat völlig gelöst ist. Alsdann bringt man den Rührer in Bewegung, giebt nunmehr das Anthracen und so viel Wasser hinzu, bis der Bottich ungefähr zur Hälfte gefüllt ist, erhitzt zum Kochen und läßt nun aus einer höher gestellten, ausgebleiten Holzstande die mit dem gleichen Volumen Wasser

verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahl langsam unter fortwährendem Rühren und Kochen der Flüssigkeit zufließen. Dies dauert 8 bis 12 Stunden. Es wird hierauf noch 1 bis 2 Stunden weiter gekocht, bis alles Bichromat verschwunden ist. Nunmehr wird der Dampf abgestellt und der Standenhalt durch den im Boden befindlichen Bleistutzen auf große tragbare Filterkasten oder Filterkarren ausfließen gelassen. Die chromhaltige Flüssigkeit wird gesammelt und auf Chromalaun oder Bichromat verarbeitet.

Das Rohanthrachinon wäscht man auf dem Filter gut aus, packt es in Preßtücher und preßt in Schrauben- oder hydraulischen Pressen die Flüssigkeit möglichst gut aus.

Die harten Preßkuchen werden in einem Desintegrator zerkleinert und gelangen nun in Form eines gröblichen Pulvers in Trockenkammern oder auf Trockenpfannen, die zweckmäßig mit einem Rührwerk versehen und durch Dampf zu heizen sind. Dabei kommt es nicht selten vor, namentlich wenn

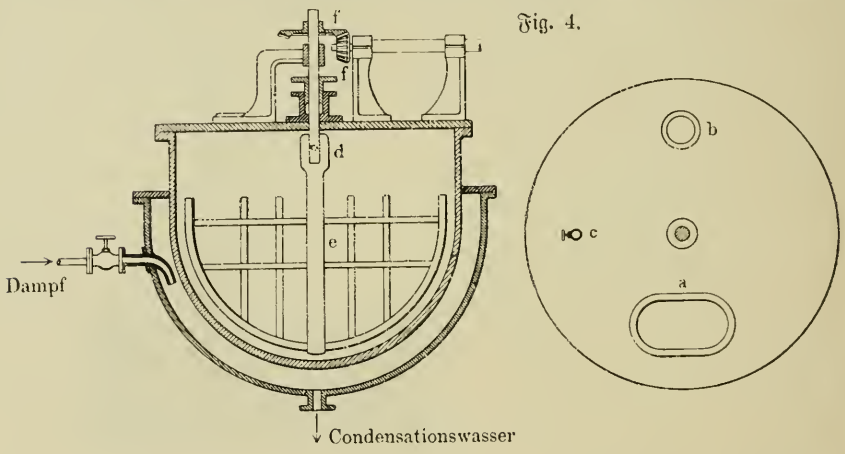


Fig. 4.

eine geringere Anthracensorte verarbeitet oder zu wenig Wasser angewendet wird, daß die austrocknende Masse zu kleineren oder größeren Knollen zusammenbackt. Es empfiehlt sich deshalb vor der Reinigung eine nochmalige Bearbeitung im Desintegrator. Das Rohanthrachinon wird so als bräunliches Pulver erhalten, welches beträchtliche Mengen Unreinigkeiten: unveränderte Kohlenwasserstoffe, theils deren Oxydationsproducte ꝛc., nebst Chromverbindungen enthält.

Die anfänglichen Versuche, das Rohanthrachinon durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Ligroin, durch Sublimation oder Destillation zu reinigen, führten zu unbefriedigenden Resultaten und kamen ganz außer Betracht, als man die Schwefelsäurebehandlung kennen lernte. Letztere beruht auf der Beständigkeit des Anthrachinons gegen concentrirte, selbst heiße Schwefelsäure. Anthrachinon wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° Bé. auf 100 bis 130° C. nicht angegriffen, während die dasselbe begleitenden Unreinigkeiten zum Theil verkohlt, zum größeren Theil in lösliche Verbindungen, Sulfosäuren,

Sulfate ꝛc. übergeführt werden. Kommt nun das Reactionsproduct mit Wasser zusammen, so geht der größte Theil der fremden Substanzen in Lösung, während sich das Anthrachinon ausscheidet und durch Auswaschen mit Wasser und verdünntem Alkali gereinigt werden kann. Die Behandlung mit Wasser ist so vorzunehmen, daß das Anthrachinon krystallinisch und nicht etwa schleimig ausgeschieden wird.

Das Erhitzen mit Schwefelsäure geschieht im sogenannten „Schwarzkessel“ oder „Wichsekessel“, d. h. in gußeisernen Kesseln mit Deckel und Rührwerk, welche durch directes Feuer (Steinkohlen oder Gas), oder im Oel- oder Dampfbade erwärmt werden können. Die Beschaffenheit eines solchen Kessels zeigt z. B. Fig. 4.

Ein gußeiserner Doppelkessel mit dicht aufgesetztem Deckel kann durch Einleiten von Dampf in den Zwischenraum erwärmt werden. Der Deckel enthält ein Mannloch *a*, einen Stutzen *b*, der, je nach Bedürfniß, mit einem Abzug, oder durch ein Steigrohr mit einer nach den Fällständen führenden Leitung verbunden werden kann, und einen kleinen Hahn *c*. Durch die in der Mitte des Deckels sitzende Stopfbüchse führt eine Welle *d*, an welcher der gitterartig durchbrochene Gußrührer *e* befestigt ist. Die Welle wird durch das conische Zahnräderpaar *ff* in Bewegung gesetzt.

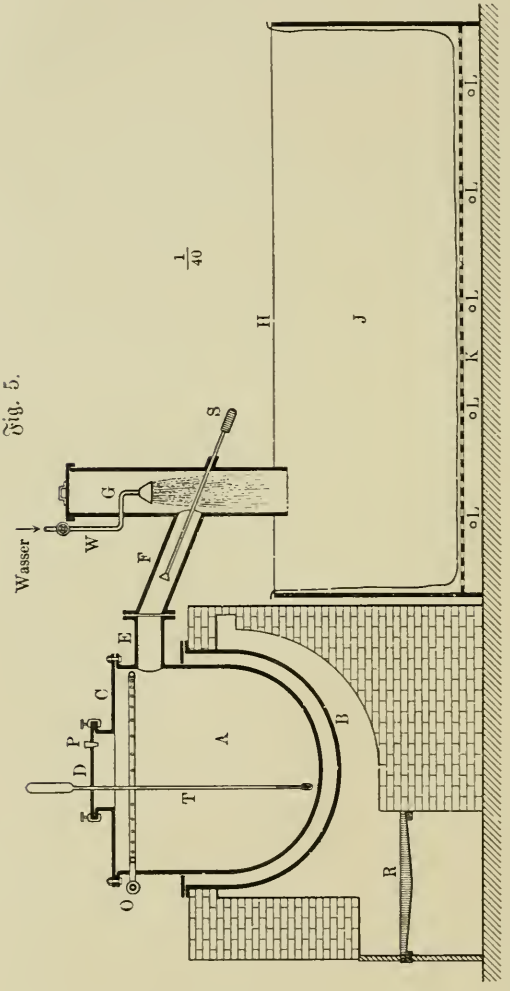
In einem solchen Apparate können 150 bis 250 kg Rohanthrachinon auf einmal verarbeitet werden. Zu Beginn der Operation füllt man in jeden Kessel ungefähr das zweiunddreihalbfache Gewicht Schwefelsäure von 66° Bé. (auf Rohanthrachinon bezogen) ein, erwärmt durch Einleiten von Dampf in den Zwischenraum auf 100 bis 110° und trägt im Verlaufe von einigen Stunden unter beständigem Rühren das Rohanthrachinon schaufelweise durch das Mannloch *a* ein. Nachdem alles eingefüllt, wird das Erwärmen und Rühren noch einige Stunden fortgesetzt. Während der ganzen Zeit steht der Stutzen *b* mit einem guten Abzug in Verbindung, um die SO_2-haltigen Dämpfe wegzuführen. Jetzt wird der Rührer abgestellt, in den Stutzen *b* ein bis an die tiefste Stelle des Kessels reichendes Steigrohr eingesetzt und letzteres mit der Entleerungsleitung verbunden. Durch den Hahn *c* läßt man comprimirte Luft in den Kessel eintreten und drückt den Inhalt in flache Bleiwannen oder in große, etwa 4000 Liter haltige, ausgebleite Holzstanden; die Dimensionen dieser Gefäße werden zweckmäßig so gewählt, daß die schwarze Reactionsmasse darin eine nicht allzu hohe Schicht einnimmt. Man sorgt nun für Zutritt von feuchter Luft oder setzt die Masse der Einwirkung von Wasserdampf aus. Sehr gut bewährt sich das Einblasen von feuchter Luft. Zu dem Ende wird auf den Boden der Standen ein durchlochtes Bleirohr in mehrfachen Windungen hingelegt, durch welches während längerer Zeit comprimirte Luft getrieben wird.

Darauf verdünnt man unter Umrühren (mit Holzkruken) und Kochen mit etwa der acht- bis zehnfachen Menge Wasser und drückt noch warm aus verbleiten Eisenmontejus durch Holzfilterpressen. Die Preßkuchen werden in der Filterpresse selbst mit Wasser möglichst gut ausgewaschen. Hat sich das Anthrachinon, was bei normaler Arbeit der Fall sein soll, krystallinisch abgeschieden, so verläuft diese Procedur leicht und rasch. Die aus den Filter-

pressen austretende saure Brühe, welche anfangs dunkel gefärbt ist, wird wegfließen gelassen.

Die Preßkuchen werden nun noch mit heißem, alkalischem Wasser behandelt. In einem liegenden schmiedeisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel von mehreren Tausend Litern Inhalt, der als Kochkessel und gleichzeitig als Montejus benutzt werden kann, wird Wasser, in welchem etwas Soda gelöst ist, zum Kochen gebracht. Man trägt das Preßgut ein, läßt den Rührer gut arbeiten und drückt, nachdem alles gleichmäßig vertheilt, den Inhalt durch eiserne Filterpressen. Selbst wenn beim Waschen des sauren Anthrachinons das Waschwasser schließlich farblos war, treten hier wieder gefärbte Brühen auf. Es rührt dieses her von Säuren, die in Wasser unlöslich sind, deren Natriumsalze sich aber in Wasser lösen. Gleichzeitig werden die letzten Spuren von Schwefelsäure entfernt.

Fig. 5.



Das in den Filterpressenkammern sich ansammelnde Product wird jetzt in eisernen, mit Dampf heizbaren Pfannen getrocknet und dadurch als ein graues oder grünlichgraues, krystallinisches Pulver von etwa 93 Proc. Reingehalt gewonnen.

Zur weiteren Reinigung unterwirft man dasselbe der Sublimation mit überhitztem Wasserdampf und verwendet hierzu eine ähnliche Einrichtung wie für die entsprechende Behandlung des Rohanthracens. Nur empfiehlt es sich hier, den Sublimirkessel nicht direct zu erhitzen, sondern in ein Metallbad

einzusetzen. Ein gut functionirender Apparat wird durch Fig. 5 veranschaulicht. Der gußeiserne doppelte Flanschenkessel *A* sitzt mit seiner breiteren Flansche auf dem Rande des Gußkessels *B*, welcher als Metallbad dient und der über dem Rost *R* eingemauert ist. Nach oben ist *A* durch den Deckel *C* abgeschlossen. In diesem befindet sich das Mannloch *D*, eine Oeffnung zum Einsetzen des Thermometers *T* und eine zweite für einen Sicherheitspfropfen *P*. Der seitlich angebrachte Stutzen *E* ist mit dem knieförmig gebogenen, kupfernen Condensationsrohr *F* verbunden, in dessen verticalen Schenkel das Wasserrohr *W* mit der Brause *G* eingesetzt ist. Der untere Theil dieses Kupferrohres mündet unter dem Deckel *H* in die Holzstande *J*, welche im tieferen Theile einen mit Filtertuch belegten Siebboden *K* enthält.

In einen solchen Apparat können einige Hundert Kilogramm Waare in einer Operation bearbeitet werden.

Nachdem das Anthrachinon eingefüllt, wird das Metallbad erhitzt, bis die Temperatur im Inneren des Kessels *A* auf etwa 320° steigt; darauf leitet man durch das perforirte Eisenrohr *o* Wasserdampf von etwa 240 bis 260° ein. Die abziehenden Dämpfe treffen im Condensationsrohre *F* mit einem feinen aber kräftigen Wasserregen zusammen und werden verdichtet. Das Wasser fließt durch das Filter unter den Siebboden, tritt durch die Löcher *L* aus der Stande aus und gelangt in den Abzugscanal. Sollte sich das Abzugsrohr verstopfen und dadurch Ueberdruck im Kessel entstehen, so wird der nicht allzu fest eingesetzte Sicherheitspfropfen in die Höhe geschleudert. Die durch eine Stopfbüchse (es genügt auch ein Kork) ins Innere reichende Stange *S* dient zum Durchbrechen allfällig angesetzter Krusten.

Das auf dem Filter sich ansammelnde Sublimat besteht aus höchst fein zertheiltem Anthrachinon, welches viel Wasser enthält. Zur Entfernung desselben bringt man den Kasteninhalt nach beendigter Operation auf ein großes Vacuumfilter (Nutsche) und saugt den größten Theil des Wassers weg. Hierauf wird das Anthrachinon in Trockenpfannen scharf getrocknet.

Das so gewonnene Anthrachinon stellt ein gelbliches Pulver dar von mindestens 97,5 bis 98 Proc. Reingehalt.

Der Siedepunkt des reinen Anthrachinons liegt bei 382° [1]; der Schmelzpunkt bei 277°.

Eine andere Reinigungsmethode, Behandlung des Anthrachinons mit flüssiger schwefliger Säure (s. S. 8) ist den Farbenfabriken, vormals Bayer u. Co. in Elberfeld patentirt worden [2], sie wird aber kaum geeignet sein, die oben beschriebene mit Vortheil zu ersetzen.

Die Verarbeitung der bei der Oxydation des Anthracens entstehenden Chromlaugen ist verschieden, je nachdem aus denselben Chromalaun oder Chromate gewonnen werden sollen. Zur Darstellung des erstgenannten Productes concentrirt man die Lösung am besten in großen ausgebleiten Pfannen und überläßt sie dann der Ruhe. Nach einiger Zeit schießen Krystalle von

[1]) R. Schweitzer, Ann. 264, 193. — [2]) D. R.-P. Nr. 68474 vom 20. März 1892.

Chromalaun an, welche nach Entfernung der Mutterlauge ohne Weiteres getrocknet und in den Handel gebracht werden können.

Da der Bedarf an Chromalaun sich innerhalb gewisser Grenzen bewegt, die Preise oft auch starken Schwankungen unterliegen, so ist man gezwungen, sich auf die andere Art der Wiederverwerthung einzurichten, d. h. das Chromoxyd in Chromsäure überzuführen.

Die directe Oxydation der Laugen (mit Chlorkalk, Chlorsäure oder Kaliumpermanganat, Ferricyankalium in Gegenwart von Natronlauge ꝛc.) ist theuer, empfiehlt sich auch aus anderen Gründen nicht und findet deshalb im Großen wohl kaum Anwendung. Das gebräuchliche Verfahren beruht auf der Darstellung von Chromoxyd und Ueberführen desselben durch Erhitzen mit Kalk unter Luftzutritt in Chromsäure bezw. chromsaures Calcium. Zu diesem Zwecke werden die Laugen mit Kalk versetzt; entweder giebt man zuerst nur so viel Kalk hinzu, daß die freie Schwefelsäure als Gyps gefällt wird, filtrirt und versetzt das Filtrat mit überschüssiger Kalkmilch, oder man versetzt direct mit einer genügenden Menge von Kalk. Der Niederschlag, bestehend aus Kalk, Gyps und Chromoxyd wird filtrirt, getrocknet und in Flammöfen oder rotirenden Apparaten unter Luftzutritt erhitzt. Es vollzieht sich dabei folgende Reaction:

$$Cr_2O_3 + 2\,CaO + 3\,O = 2\,CaCrO_4.$$

Der chromsaure Kalk wird mit Soda oder Potasche umgesetzt und die entstandene Lösung von Natrium- bezw. Kaliumchromat direct für neue Anthracenoxydationen verwendet oder auf festes Natrium- oder Kaliumchromat bezw. Bichromat verarbeitet.

Anthrachinon ist auf verschiedenen Wegen synthetisch dargestellt worden [1]), ohne daß jedoch die Technik hiervon directen Nutzen hätte ziehen können, denn die meisten hierauf bezüglichen Reactionen nehmen einen wenig glatten Verlauf.

Neuerdings ist ein Verfahren patentirt worden, dem die bekannte Anthrachinon-Synthese von Behr und van Dorp zu Grunde liegt und welches die Darstellung von β-Chloranthrachinon bezweckt. Zu diesem Behufe condensirt man Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Chlorbenzol zu o-Chlorbenzoylbenzoësäure und führt diese durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Chloranthrachinon über [2]).

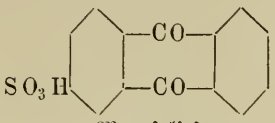
Anthrachinonsulfosäuren.

Zur Ueberführung des Anthrachinons in Farbstoffe stellt man zunächst die Sulfosäuren desselben dar.

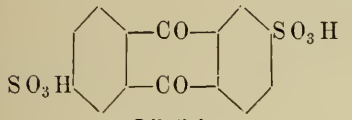
---

[1]) Kekulé u. Franchimont, Berl. Ber. 5, 908; Ullmann, Ann. 291, 24; Behr u. van Dorp, Berl. Ber. 6, 753; 7, 16, 578; Liebermann, ebend. 7, 805; Perkin, Soc. 59, 1012; Piccard, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 1785; Friedel u. Crafts, Ann. chim. phys. [6] 1, 523; Panotovits, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 313; Cassirer, Berl. Ber. 25, 3018 (1892). — [2]) D. R.-P. Nr. 75288 vom 5. Oct. 1893 (Höchst).

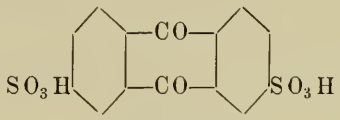
Wird Anthrachinon mit Schwefelsäure sulfirt, so treten die SO_3H-Gruppen stets in Metastellung und nie in Orthostellung zu einer CO-Gruppe. Werden zwei SO_3H-Gruppen eingeführt, so vertheilen sie sich auf die beiden Kerne. Es können demnach die drei einzig möglichen Säuren, eine Monosulfosäure und zwei Disulfosäuren, von folgender Constitution entstehen:



Monosulfosäure



α-Disulfosäure

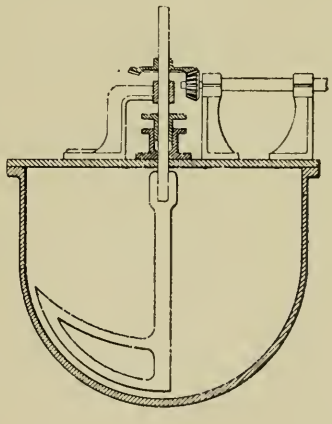


β-Disulfosäure.

Orthosulfosäuren bilden sich nur durch Oxydation der Anthracensulfosäuren. Die ϱ- bezw. ϰ-Anthracendisulfosäuren gehen durch Oxydation in die entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren über.

Zur Ueberführung des Anthrachinons in Sulfosäuren wendet man rauchende Schwefelsäure an; je nach der Concentration derselben und der Einwirkungstemperatur entstehen Monosulfosäure oder Disulfosäuren bezw. Gemische derselben. Um Monosulfosäure zu erhalten, arbeitet man mit einem Ueberschuß von Anthrachinon, d. h. das Verhältniß von Anthrachinon zum Oleum, die Stärke des letzteren, von der wiederum die Höhe der einzuhaltenden Temperatur abhängt, kurzum, die ganze Arbeitsweise wird so gewählt, daß ein beträchtlicher Theil des Anthrachinons, etwa 25 bis 40 Proc., unangegriffen bleibt. Trotzdem geht die Sulfirung stets theilweise weiter; man erhält somit immer neben unverändertem Anthrachinon und Monosulfosäure gewisse Mengen an Disulfosäuren.

Fig. 6.



Das Anthrachinon soll möglichst rein sein.

Als Sulfirungsapparat kann ein gußeiserner Kessel dienen, der im Oelbade sitzt oder direct, am besten mit Gas, geheizt werden kann. Dieser ist mit einem gut schließenden Deckel versehen, in welchem ein Mannloch, mehrere kleinere Oeffnungen zum Eintragen des Oleums, zum Einstecken eines Thermometers und zum Aufsetzen eines Abzugsrohres vorhanden sind; in der Mitte geht durch eine Stopfbüchse die Welle eines Rührwerkes (Fig. 6).

Das Oleum wird aus den gebräuchlichen Transportgefäßen — schmiedeisernen Fässern oder cylindrischen Bidons mit Bajonnetverschluß — durch comprimirte Luft direct in die Sulfirungskessel eingedrückt. Um dasselbe stets flüssig und von gleicher Temperatur zur Verfügung zu haben, werden zweckmäßig kleinere Vorräthe in erwärmten Lagerräumen aufbewahrt.

In einem Kessel können 100 bis 250 kg Anthrachinon verarbeitet werden.

Die Einzelheiten im Sulfirungsproceß sind, wie aus obigen Angaben zum Theil schon hervorgeht, ziemlichen Abweichungen unterworfen. Geringe Schwankungen in der Procentigkeit des Oleums, die Beschaffenheit des Anthrachinons, namentlich mit Bezug auf den — wenn auch nur geringen — Wassergehalt u. a. m., bedingen Modificationen in der Arbeitsführung, die in der Regel nur durch Erfahrung richtig zu treffen sind.

Zur Bereitung von Monosulfosäure kann man beispielsweise auf 100 Theile Anthrachinon 130 bis 135 Theile Oleum zu 30 Proc. SO_3-Gehalt anwenden. Das Anthrachinon wird mit etwa der Hälfte der rauchenden Schwefelsäure in den Sulfirungskessel eingetragen, dann erwärmt man unter Rühren auf etwa 145° während 3 bis 4 Stunden. In Zwischenpausen von $1^1/_2$ bis 2 Stunden wird nun der Rest des Oleums in 2 oder 3 Partien in dünnem Strahle und unter fortwährendem Rühren eingedrückt mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht mehr als um 2 bis 3° steigt. Während der ganzen Dauer der Operation, die etwa 10 bis 12 Stunden in Anspruch nimmt, ist der Kessel mit einem guten Abzuge verbunden.

Nach Beendigung wird die Reactionsmasse durch ein in den einen Stutzen des Deckels eingesetztes Steigrohr mit comprimirter Luft in etwa die anderthalbfache Menge kochendes Wasser gedrückt, welches sich in einer neben dem Kessel aufgestellten, verbleiten Holzstande befindet. Sodann wird mit heißem Wasser auf etwa das Zehnfache vom Gewichte des angewendeten Anthrachinons verdünnt, die Flüssigkeit in ausgebleite Montejus abfließen gelassen und aus diesen mittelst Druckluft durch Holzfilterpressen getrieben. Das unveränderte Anthrachinon sammelt sich in den Filterkammern an, wird in denselben durch Nachdrücken von Wasser ausgewaschen, getrocknet und zu neuen Operationen verwendet. Es zeichnet sich durch hohe Reinheit aus.

Die aus den Filterpressen abfließende Sulfosäurelösung gelangt mit den Waschwässern in große, etwa 8000 Liter haltende ausgebleite Holzstanden oder Eisenreservoirs und wird in denselben zur Trennung der überschüssigen Schwefelsäure kochend mit Kalkmilch möglichst genau neutralisirt.

Die Entfernung des ausgeschiedenen schwefelsauren Kalkes geschieht am besten auf großen Nutschapparaten (Vacuumfilter). Die klare Lösung der sulfosauren Kalksalze wird in eisernen Reservoirs oder in schmiedeisernen liegenden Cylinderkesseln, die mit Rührwerk versehen sind (und die auch als Montejus benutzt werden können), mit der erforderlichen Menge Sodalösung umgesetzt und hierauf zur Trennung des gebildeten Calciumcarbonats durch eiserne Filterpressen gedrückt. Da die Salze der Anthrachinonmonosulfosäure in Wasser ziemlich schwer löslich sind, ist eine Trennung unschwer auszuführen. Die aus der Filterpresse abfließende Brühe, enthaltend die Natriumsalze der

verschiedenen Anthrachinonsulfosäuren, wird in geeigneten Vorrichtungen (Doublefonds, cylindrischen, flachen Eisenreservoirs mit Dampfschlangenheizung oder Pfannen, wie sie zum Trocknen des Anthrachinons dienen, in Vacuumpfannen 2c). stark eingedampft; beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Monosulfosäure in glänzenden Blättchen (Silbersalz) aus. Dieses wird in eisernen Filterpressen gesammelt und kann für gewöhnliche Blaustichmarken direct verschmolzen werden. Für die feinsten und blaustichigsten Alizarinsorten empfiehlt sich gutes Auswaschen der Krystalle zur Entfernung der anhängenden Mutterlauge oder ein nochmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig heißem Wasser.

Die vom Silbersalz abfließenden Mutterlaugen werden, nachdem sie hinreichend concentrirt sind, mit kaustischem Natron verschmolzen und liefern eine geringere Gelbstichmarke.

Für die Darstellung der Anthrachinondisulfosäuren könnte als Sulfirungsmittel ebenfalls Oleum von 30 Proc. SO_3-Gehalt angewendet werden, doch müßte man bei entsprechend höherer Temperatur (etwa 230°) arbeiten. Es empfiehlt sich, stärkere Schwefelsäure, z. B. ein Oleum von etwa 55 bis 60 Proc. SO_3 zu benutzen, weil mit einem solchen die Sulfirung bei wesentlich niedrigerer Temperatur erfolgt. Mit noch stärkerem Oleum ist schwierig zu arbeiten, denn die Reaction wird sehr heftig und in Folge dessen gelingt es nicht leicht, die Temperatur zu reguliren. Es bilden sich stets beide Disulfosäuren, doch wechselt das Verhältniß innerhalb gewisser Grenzen mit den Versuchsbedingungen.

Werden Anthrachinon und Schwefelsäure längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt, so bildet sich vorwiegend α-Anthrachinondisulfosäure, bei niederer Temperatur entsteht besonders β-Anthrachinondisulfosäure. Die Salze der letzteren sind leichter löslich in Wasser als diejenigen der α-Disulfosäure. Auf die verschiedene Löslichkeit der Natriumsalze gründet sich eine Trennungsmethode der beiden Säuren.

Zur Sulfirung verwendet man ungefähr die anderthalbfache Menge Oleum von 55 bis 60 Proc. SO_3-Gehalt. Das für eine Operation bestimmte Quantum von gut getrocknetem Anthrachinon wird in den Sulfirungskessel eingefüllt, mit etwa der Hälfte des Oleums versetzt und unter Umrühren die Temperatur auf 165 bis 170° C. gesteigert. Der Rest des Oleums wird im Laufe von 6 bis 8 Stunden in 2 oder 3 Portionen allmälig in dünnem Strahle zur Reactionsmasse hinzufließen gelassen, indem man das Heizen und den Säurezutritt so regulirt, daß die Temperatur thunlichst auf gleicher Höhe erhalten bleibt. Oft ist es nothwendig, den Säurezufluß einige Zeit zu unterbrechen, denn ein allzu rasches Zugeben veranlaßt lebhafte Reaction und zu starke Temperaturzunahme; die Reactionsmasse wird dann dick und selbst fest, so daß der Rührer nicht mehr arbeiten kann.

Ist alles Anthrachinon verschwunden, so erhitzt man noch einige Zeit weiter, um allfällig vorhandene Monosulfosäure in Disulfosäure überzuführen.

Das Sulfirungsgemisch läßt sich nicht, wie dies bei der Darstellung der Monosulfosäure möglich ist, ausdrücken. Man hebt deshalb den Deckel mit dem Rührwerk in die Höhe und schöpft nach dem Erkalten den Inhalt mit eisernen oder kupfernen Schaufeln in eine ausgebleite Stande, die etwa das

dreifache Gewicht (von Oleum) an Wasser enthält. Hierauf neutralisirt man exact mit Natronlauge von 30 bis 33° Bé. Beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz der α-Disulfosäure in feinen Kryställchen von bläulichgrauer Farbe ab. Man drückt nun die noch lauwarme Masse durch eine eiserne Filterpresse.

Die Preßkuchen enthalten neben dem α-anthrachinondisulfosauren Natron etwas schwefelsaures Natron und werden direct für die Schmelze verwendet. Sie liefern das Flavopurpurin.

In den aus den Pressen fließenden Mutterlaugen ist das β-Salz mit ziemlich viel Glaubersalz gelöst; sie werden concentrirt und ohne weitere Reinigung verschmolzen.

Für die Darstellung von Specialmarken, die aus möglichst reinem Anthrapurpurin bestehen, wendet man zur Sulfirung Dichloranthracen an. Beim Behandeln des letzteren mit Schwefelsäure entsteht zunächst Dichloranthracendisulfosäure:

$$C_{14}H_8Cl_2 + 2H_2SO_4 = C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2 + 2H_2O.$$

Erhitzt man das Reactionsproduct mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure, so entweicht schweflige Säure neben Salzsäure und es bildet sich Anthrachinondisulfosäure:

$$C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2 + H_2SO_4 = C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2 + SO_2 + 2HCl.$$

Die Schwefelsäure wirkt also zuerst substituirend, dann oxydirend.

Das Anthracen, welches zu diesen Zwecken verwendet wird, soll möglichst hochprocentig sein, d. h. einen Reingehalt von 80 bis 84 Proc. besitzen. Die Umwandlung in Dichloranthracen geschieht entweder durch directe Chlorirung in geeigneten Apparaten oder durch Behandeln des Anthracens mit Chlor in Nitrobenzol.

Zur Sulfirung kann gewöhnliche Schwefelsäure oder Oleum angewendet werden.

Das Sulfirungsproduct besteht im Wesentlichen aus β-Anthrachinondisulfosäure und wird durch Kalken u. s. f. weiter verarbeitet. In der Schmelze liefert es ein sehr reines Anthrapurpurin.

Oxyanthrachinone.

Durch Verschmelzen der Anthrachinonsulfosäuren mit kaustischen Alkalien in Gegenwart von Oxydationsmitteln werden als werthvolle Farbstoffe das Alizarin, das Flavo- und das Anthrapurpurin gewonnen, also ein Di- und zwei Trioxyanthrachinone. Außer diesen sind noch eine ganze Anzahl isomerer Verbindungen bekannt, die aber bis jetzt gar keine oder dann eine relativ nur unbedeutende technische Verwendung finden.

Von den theoretisch möglichen zehn Dioxyanthrachinonen sind neun dargestellt, nämlich [1]):

[1]) H. Offermann, Zur Geschichte des Anthracens; Ann. Chem. Pharm. 280, 1.

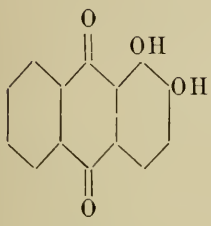
Alizarin,
Chinizarin,
Purpuroxanthin,
Hystazarin,
Anthrarufin,
Metabenzbioxyanthrachinon,
Anthraflavinsäure,
Chrysazin und
Isoanthraflavinsäure;

von den vierzehn theoretisch möglichen Trioxyanthrachinonen sind nur sechs bekannt:

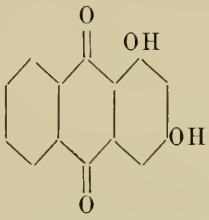
Purpurin,
Anthragallol,
Oxychrysazin,
Flavopurpurin,
Anthrapurpurin und
Metabenztrioxyanthrachinon.

Ihrer Constitution nach bekannt sind die folgenden:

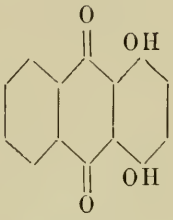
I. Dioxyanthrachinone.



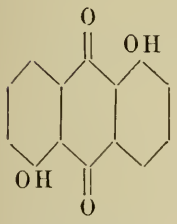
Alizarin



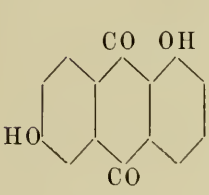
Purpuroxanthin



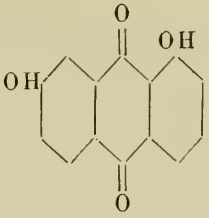
Chinizarin



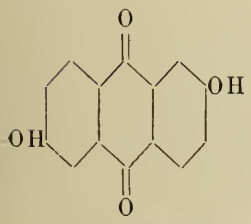
Anthrarufin



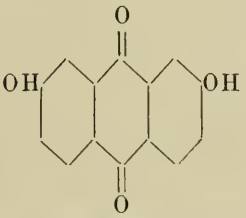
Chrysazin
(höchst wahrscheinlich)



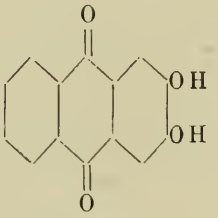
Metabenzdioxyanthrachinon



Anthraflavinsäure

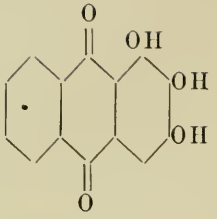


Isoanthraflavinsäure

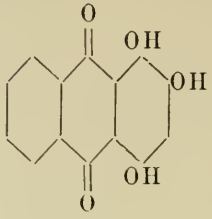


Hystazarin

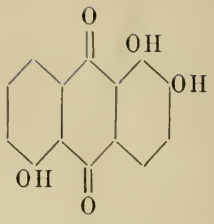
II. Trioxyanthrachinone.



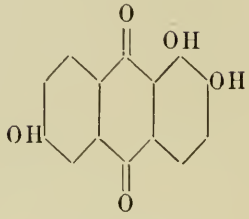
Anthragallol



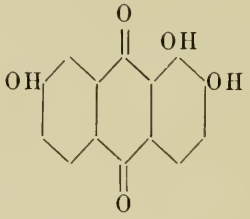
Purpurin



Oxychrysazin
(höchst wahrscheinlich)



Flavopurpurin



Anthrapurpurin

Oxydische Beizen färben nur diejenigen Oxyanthrachinone an, welche zwei und mehr Hydroxylgruppen besitzen, und von diesen nur solche, bei welchen zwei Hydroxylgruppen dieselbe Stellung wie im Alizarin einnehmen [1]).

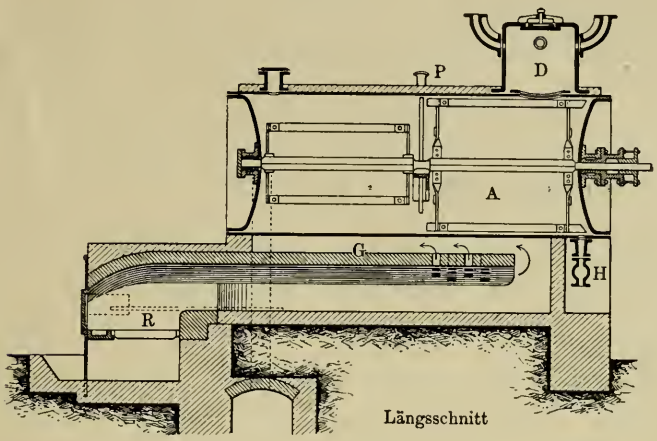
Die Apparate, in welchen der Schmelzproceß vollzogen wird, haben im Laufe der Zeit, wie dies bereits andernorts angedeutet wurde, hinsichtlich Form, Größe, Construction, Art des Heizens und der Wartung mancherlei Wandlungen durchgemacht. Am besten bewähren sich die liegenden Druckkessel, die entweder in einem Luft- oder Oelbade oder direct erhitzt werden. Ein Schmelzkessel letzterer Art wird beispielsweise durch Fig. 7 dargestellt.

Ueber einem Rost *R* liegt das Gewölbe *G*, welches ungefähr zur Hälfte, und zwar in seinem vom Roste abliegenden Theile, durchbrochen ist. In einer Entfernung von etwa einem Viertel Meter über dem Scheitel des Gewölbes ist der Schmelzkessel *A* so eingemauert, daß die durch die Oeffnungen des Gewölbes austretenden Rauchgase in der Richtung der Pfeile einen Theil der Kesselfläche umspülen und dann durch senkrechte, rechts und links von der Feuerthür angelegte Abzüge in den unterirdischen Rauchcanal und durch diesen in den Kamin abgeleitet werden. Der Kessel selbst ist aus Schmiedeisen; die horizontale Welle trägt ein kräftiges Rührwerk, dessen Längsschienen nur wenig von der Kesselwand abstehen; im oberen Theile ist ein Dom *D* mit Mannloch und Seitenstutzen (für Manometer und Sicherheitsventil) angebracht, während an der tiefsten Stelle, zur Entleerung, der Kessel mit einem Stutzen versehen ist. Der letztere steht durch den Hahn *H* mit dem Steigrohre in Verbindung,

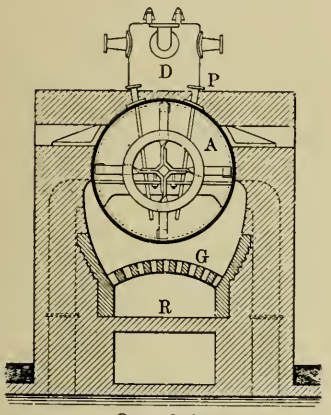
[1]) Liebermann u. v. Kostanecki, Ann. Chem. Pharm. 240, 245.

das bis auf die oberste Etage eines benachbarten Ateliers reicht, auf welcher die zum Lösen der Schmelze dienlichen großen Reservoirs aufgestellt sind. Endlich

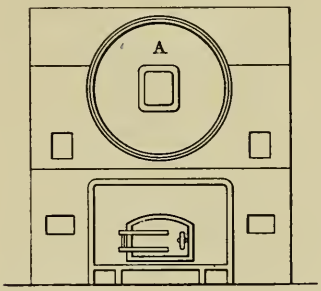
Fig. 7.



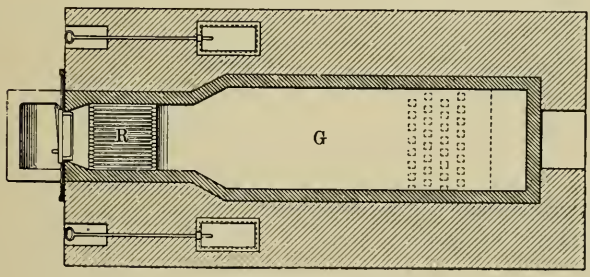
Längsschnitt



Querschnitt



Vorderansicht



Schnitt unter dem Kessel

ist ein Proberohr *P* vorhanden, durch welches behufs Verfolgung der Reaction zu beliebigen Zeiten dem Kesselinneren Proben der Schmelze entnommen werden können.

Die Herstellung dauerhafter Kessel erfordert bei vorzüglichem Materiale die sorgfältigste Arbeit. Ueberall, wo Blechtafeln zusammenstoßen, bezw. durch Nieten vereinigt werden müssen, also namentlich auch an den Verbindungsstellen von Mantel und Böden, ist für vollständige Dichtung zu sorgen. Deswegen müssen die Nieten (welche des Rührwerks halber zweckmäßig versenkt sind), von innen verstemmt sein, gleichwie die Längsnähte. Undichtheiten machen sich durch sog. „Schweißen“ meistens rasch bemerkbar. An solchen Stellen dringt Schmelze ein; das in derselben enthaltene Natriumhydrat geht allmälig unter Aufnahme von Kohlensäure in Natriumcarbonat über; diese Umwandlung hätte an sich nichts Besonderes, wenn sie nicht mit einer starken Volumenvermehrung verbunden wäre. Nicht selten kommt es vor, daß dadurch die Nietköpfe, ohne daß man dies sogleich wahrnimmt, theilweise oder ganz abreißen, so zu sagen abgesprengt werden. Treten solche Beschädigungen beim selben Kessel in größerer Ausdehnung auf, so kann, wenn nicht zeitig Abhülfe geschaffen wird, die Betriebssicherheit in bedenklicher Weise gefährdet werden.

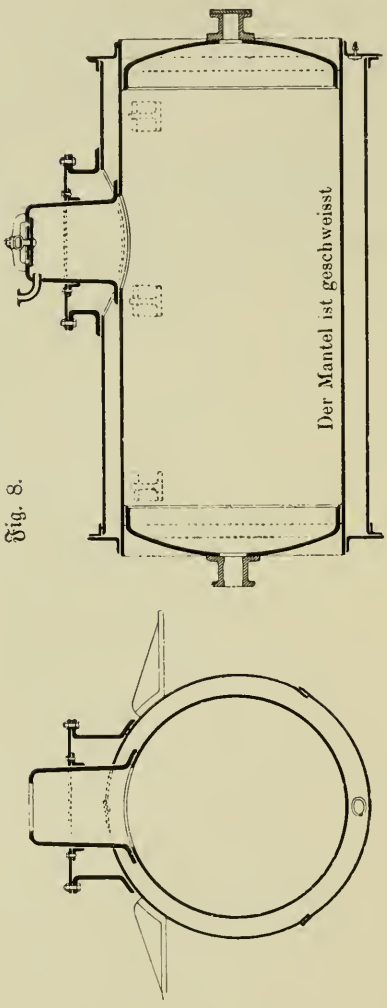


Fig. 8.

Diesem Uebelstande suchte man durch Verminderung der Nietstellen, bezw. durch die Anwendung großer Blechtafeln abzuhelfen.

Heutzutage dürften wohl allgemein Kessel mit geschweißtem Mantel, also ohne Naht, im Gebrauche stehen. Fig. 8 giebt das Bild eines Schmelzapparates, wie solche von Ewald Berninghaus, Kesselschmiede und Schiffswerfte in Duisburg, hergestellt werden.

Zur Auflösung der anthrachinonsulfosauren Salze, des Natriumhydrats und des Chlorats bedient man sich zweckmäßig schmiedeiserner Gefäße von

kreisförmigem oder viereckigem Querschnitt und entsprechender Größe (ca. 800 bis 1000 Liter Inhalt), welche am besten in der Nähe der Schmelzkessel in erhöhter Stellung derart placirt sind, daß aus ihnen die Lösungen frei nach der Einfüllöffnung des Schmelzkessels abfließen. Für Bereitung der Natriumhydratlösung verwendet man, aus den oben angeführten Gründen, geschweißte Reservoirs ohne Naht.

Der Schmelzproceß gehört zu den wichtigsten Arbeiten in der Alizarinfabrikation. Das Verhältniß zwischen sulfosauren Salzen, Aetznatron und Wasser, die Dauer der Schmelze, die Höhe der Temperatur, die Zeit innerhalb welcher der erforderliche Druck erreicht wird u. s. w. sind Factoren, von denen das Endresultat abhängig ist. Schmilzt man bei zu niedriger Temperatur, oder zu verdünnt, so geht die Reaction nicht vollständig bis zum Endpunkte; wird zu stark erhitzt, so verbrennt ein Theil der Schmelze. Das Gleiche kann eintreten, wenn das Rührwerk nicht richtig functionirt.

Im Schmelzproceß findet einerseits Ersatz der SO_3H-Gruppe durch OH, andererseits directe Oxydation statt; die verschiedenen Phasen lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

(1) $C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + 2\,NaOH = Na_2SO_3 + C_{14}H_7(ONa)O_2 + H_2O$,

Anthrachinonmonosulfosaures Natron — Oxyanthrachinonnatrium

(2) $C_{14}H_7(ONa)O_2 + NaOH + O = H_2O + C_{14}H_6(ONa)_2O_2$.

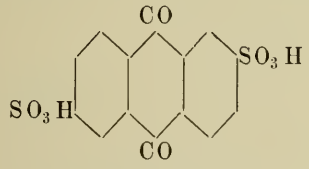
Oxyanthrachinonnatrium — Alizarinnatrium

Ist kein Sauerstoff bezw. keine oxydirende Substanz zugegen, so wird Wasserstoff frei:

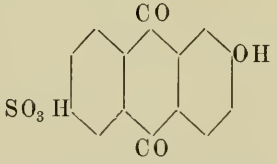
$$C_{14}H_7(ONa)O_2 + NaOH = H_2 + C_{14}H_6(ONa)_2O_2,$$

der auf die Anthrachinonsulfosäure reducirende Wirkung ausübt.

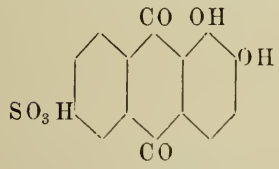
Einen etwas anderen Verlauf nimmt die Reaction bei den Disulfosäuren. Werden diese in üblicher Weise verschmolzen, so müssen sich zunächst Monooxyanthrachinonsulfosäuren bilden; diese werden dann zu Alizarinsulfosäuren oxydirt und aus den letzteren entstehen die Trioxyanthrachinone:



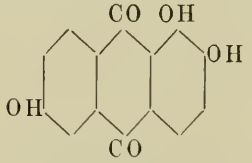
α-Anthrachinondisulfosäure



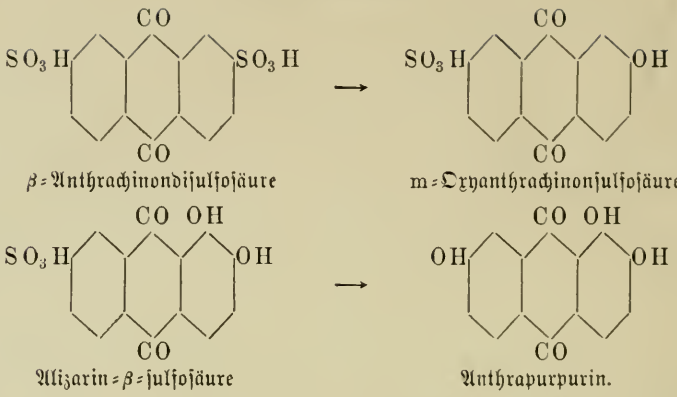
m-Oxyanthrachinonsulfosäure



Alizarin-α-sulfosäure



Flavopurpurin



Nebenbei können auch nichtfärbende Dioxyanthrachinone (Anthraflavinsäure bezw. Isoanthraflavinsäure) entstehen, indem die zweite Sulfogruppe durch Hydroxyl ausgetauscht wird:

$$C_{14}H_6(ONa)(SO_3Na)O_2 + 2\,NaOH = C_{14}H_6(ONa)_2O_2 + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Einmal gebildete Anthraflavinsäure wird im Schmelzproceß nicht mehr weiter verändert [1]). Diese Dioxyanthrachinone treten somit in der Schmelze als Nebenproducte auf, die Alizarinsulfosäuren dagegen als Zwischenproducte.

Wird α-Anthrachinondisulfosäure mit der sechsfachen Menge Kalinatron auf 265° erhitzt, so entstehen als Spaltungsproducte m-Oxybenzoësäure, p-Oxybenzoësäure, Protocatechusäure und höchst wahrscheinlich 1, 2, 3-Dioxybenzoësäure; β-Anthrachinondisulfosäure liefert unter ähnlichen Bedingungen bei 280 bis 290° nur m-Oxybenzoësäure und Protocatechusäure [2]).

Für die praktische Durchführung der Schmelzoperation sind die von der Theorie geforderten Verhältnisse an Natronhydrat nicht durchweg maßgebend. Letztere berechnen sich nach obigen (S. 27) und den folgenden Gleichungen:

1) $C_{14}H_6(SO_3Na)_2O_2 + 2\,NaOH = C_{14}H_6(ONa)(SO_3Na)O_2 + Na_2SO_3 + H_2O,$

2) $C_{14}H_6(ONa)(SO_3Na)O_2 + NaOH + O = C_{14}H_5(ONa)_2(SO_3Na)O_2 + H_2O,$

3) $C_{14}H_5(ONa)_2(SO_3Na)O_2 + 2\,NaOH = C_{14}H_5(ONa)_3O_2 + Na_2SO_3 + H_2O.$

An kaustischem Natron ist stets ein Ueberschuß zu verwenden; das Oxydationsmittel wird, entsprechend der Theorie, in solcher Menge bemessen, daß sie zur Bildung von Alizarin, bezw. Flavo- und Anthrapurpurin ausreicht und ferner das entstehende Natriumsulfit, oder doch den größten Theil desselben, in Natriumsulfat umzuwandeln vermag.

---

[1]) Rob. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 236 (1891). — [2]) H. Offermann, Ann. Chem. Pharm. 280, 17 u. ff.

Auf 100 Theile anthrachinonmonosulfosaures Natron oder α- und β-anthrachinondisulfosaures Natron (trocken und rein gedacht) sind erforderlich etwa 28 bis 32 Theile Kaliumchlorat und 260 bis 280 Theile kaustisches Natron. Zur Lösung benutzt man so viel Wasser, daß das Gesammtvolumen auf etwa 650 bis 700 Liter ansteigt.

Die Dauer der Schmelze beträgt 40 bis 75 Stunden, der Druck variirt von 3,6 bis 4 Atm.

Die Alizarinschmelze verläuft am schnellsten, während die Flavopurpurinschmelze in der Regel am meisten Zeit in Anspruch nimmt.

Die Beschickung der Schmelzkessel geschieht in folgender Weise. Zuerst läßt man die Lösung des anthrachinonsulfosauren Natriums und des Kaliumchlorates einfließen; nun folgt unter Rühren ganz vorsichtig das Aetznatron, welches mit ganz wenig Wasser und Dampf vorher geschmolzen worden. Darauf wird der Einfüllstutzen geschlossen, worauf das Anheizen beginnt. Um rasch auf den gewünschten Druck zu kommen, wird zweckmäßig Dampf in das Innere des Kessels geleitet. Sobald der Zweck erreicht, stellt man den Dampf ab und unterhält nun die erforderliche Temperatur bezw. den Druck durch sorgfältiges Heizen. Unter fortwährendem Rühren wird der Proceß zu Ende geführt.

Um sich ein Bild vom Verlauf der Schmelze zu machen, nimmt man von Zeit zu Zeit Proben und prüft auf Oxyanthrachinon, Oxyanthrachinonsulfosäure und Anthra- bezw. Isoanthraflavinsäure.

Zur Prüfung auf Oxyanthrachinonsulfosäure werden 10 g der Schmelze in 100 ccm Wasser gelöst, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und filtrirt. 15 ccm des Filtrates werden (zur Entfernung von Alizarin, Flavo- bezw. Anthrapurpurin) mit Aether ausgeschüttelt und, nachdem die ätherische Schicht entfernt, mit Natronlauge versetzt. Blaue Färbung zeigt die Gegenwart von Oxyanthrachinonsulfosäure an.

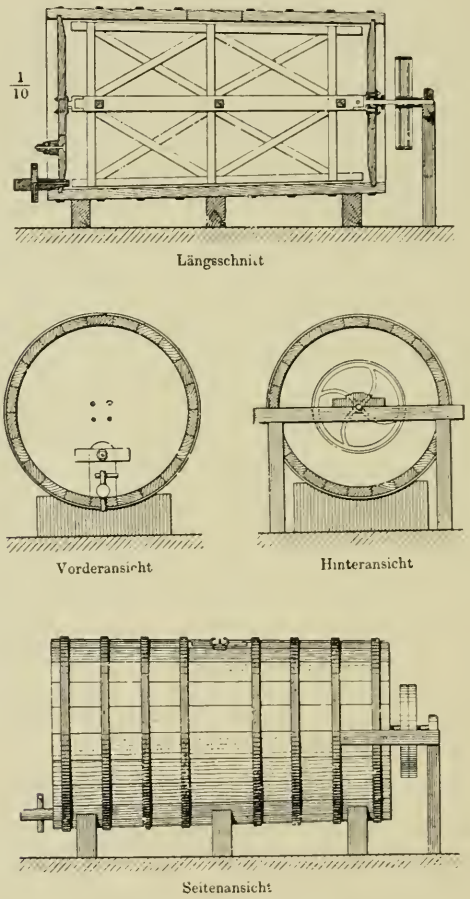
Die Prüfung auf Oxyanthrachinon und Anthra- bezw. Isoanthraflavinsäure kann folgendermaßen geschehen. 10 g der Schmelze werden in 100 ccm Wasser gelöst und kochend mit 100 ccm Baryumchloridlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt. Zum Filtrat setzt man unter Kochen Sodalösung, filtrirt wieder, läßt erkalten und säuert mit Salzsäure an. Oxyanthrachinon bezw. Anthra- oder Isoanthraflavinsäure scheiden sich in gelben Flocken ab.

Nachdem man sich überzeugt, daß der Schmelzproceß beendet ist, wird das Feuer entfernt und der Kessel durch Oeffnen des Hahnes *H* (Fig. 7, S. 25) entleert. Der im Schmelzkessel herrschende Druck genügt, um den dickflüssigen Inhalt durch das Steigrohr nach großen, schmiedeisernen Reservoirs zu befördern, welche, wie schon oben angedeutet, in einem benachbarten Arbeitsraume auf einer hochgelegenen Tribüne aufgestellt sind. Diese schmiedeisernen Gefäße, die 200 bis 300 hl zu fassen vermögen, werden vorher mit Wasser (am besten heißem) beschickt, so daß die einlaufende Schmelze sich sofort darin vertheilen kann. Der Verdünnungsgrad dieser Lösungen und die Art des Ausfällens haben auf das Aussehen und die sonstige Beschaffenheit der Alizarinpasten

großen Einfluß. Aus concentrirten Lösungen erhält man beim Ansäuern dunkel gefärbte unansehnliche Niederschläge, deren Anwendung, namentlich in der Druckerei oft Schwierigkeiten bietet (es treten sog. „Picots“ auf). Es empfiehlt sich deshalb, mit möglichst verdünnten und heißen Schmelzlösungen zu arbeiten.

Auf tiefer liegenden Etagen sind die Fällgefäße aufgestellt. Je nachdem mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure gearbeitet werden soll, benutzt man ver-

Fig. 9.



bleite Holz- oder Eisengefäße von 4000 bis 5000 Liter Inhalt oder einfache Pitschpineständen von derselben Größe.

Zur Fällung sind erforderlich das dreifache Gewicht Salzsäure von 20° B. oder das $1\frac{1}{4}$fache Gewicht Schwefelsäure von 66° B. von der zur Schmelze benutzten Natriumhydratmenge. Wo mit stark kalk-

haltigem Wasser gearbeitet werden muß, wird man der Salzsäure den Vorzug geben.

In jedes der Fällgefäße giebt man etwas Wasser und — mit Rücksicht auf die Größe der Stande und des Gesammtvolumens der Schmelzelösung — so viel Salzsäure oder Schwefelsäure, daß zum Schluß die Flüssigkeit noch entschieden sauer bleibt. Darauf läßt man unter Kochen und fortwährendem Rühren (mit einer Holzkrücke) von der heißen Farbstofflösung so viel einfließen, als das betreffende Gefäß zu fassen vermag.

Die Fällgefäße sind mit einem Holzdeckel und Abzug (aufrechtstehender Holzkamin, der zum Dache des Ateliers hinausragt) versehen, damit der Wasserdampf und die geringen Mengen schwefliger Säure, ohne die Arbeiter zu belästigen, abziehen.

Die Waare fließt nun in hölzerne Druckfässer oder ausgebleite, eiserne Montejus und wird aus diesen mittelst Druckluft durch Filterpressen getrieben.

Die in den Preßkuchen enthaltene freie Säure muß nunmehr durch Auswaschen vollständig entfernt werden. Es kann dies, wenigstens theilweise, in den Filterpressen selbst geschehen. Zu diesem Zwecke wird mit Hülfe der Montejus Wasser nachgedrückt. Besser, und für die Entfernung der letzten Säureantheile sogar unerläßlich ist es, die Preßkuchen in geeigneten Apparaten mit Wasser zu einer gleichmäßigen, ganz dünnen Paste anzuteigen. Zu diesem Zwecke benutzt man Mischkästen oder Mischfässer aus Holz, die mit einem hölzernen Rührwerk versehen sind. Selbstredend müssen diese Einrichtungen so beschaffen sein, daß jede Berührung der Paste mit Eisen ausgeschlossen ist. Fig. 9 veranschaulicht einen solchen Apparat. Die Mischung wird nun wieder auf die übliche Art in die Filterpressen gedrückt und diese Arbeit bis zum vollständigen Aussüßen wiederholt. In Fällen, wo das gewöhnliche Brauchwasser sehr hart ist, wird zum letzten Anteigen destillirtes Wasser benutzt.

Zum Schluß bringt man die Preßkuchen wiederum in die Mischgefäße und stellt sie mit destillirtem Wasser auf den gewünschten Concentrationsgrad, also in der Regel auf 20 Proc. Farbstoffgehalt ein. Zur Controle werden vergleichende Ausfärbungen mit der entsprechenden Typewaare vorgenommen; meistens bestimmt man nebenbei auch den Trockengehalt und die Asche, seltener die Anthraflavinsäure.

Die nicht unbeträchtlichen Mengen destillirten Wassers, welche das letzte Auswaschen und das Einstellen erfordern, verschafft man sich als Nebenproduct. Bei der Darstellung des anthrachinonmonosulfosauren Natrons entstehen verdünnte Lösungen, welche auf eine bestimmte Concentration gebracht werden müssen. Anstatt das Eindampfen ausschließlich in gewöhnlichen Pfannen vorzunehmen, bedient man sich nebenbei eines Vacuumkörpers, und beansprucht denselben in solchem Umfange, daß dessen Betrieb den Bedarf an destillirtem Wasser deckt.

Das Alizarin kommt meistens als leicht bewegliche 20-procentige Paste in den Handel. Dickflüssige Pasten, wie sie bei manchen Druckern beliebt sind, enthalten geringe Spuren freier Säure.

Alizarin mit Blaustich besteht aus reinem Alizarin und trägt folgende Bezeichnungen: Alizarin V[1], Alizarin I, Alizarin Ie, Alizarin V, Alizarin Ia, Alizarin WB (für Wolle).

Alizarin mit Gelbstich kann aus Anthrapurpurin oder Flavopurpurin oder Mischungen beider (event. auch noch mit Alizarin) bestehen. Reines Anthrapurpurin enthalten die Marken: Alizarin GD, Alizarin RX, Alizarin SX extra, Alizarin SX, Alizarin 3RF, Alizarin RF, Alizarinroth WG (für Wolle).

Flavopurpurin wird als Alizarin GI, Alizarin RG, Alizarin SDG, Alizarin X, Alizarin 5RD, Alizarin Nr. 10, Alizarin FA, Alizarinroth WGG (für Wolle) verkauft.

Von diesen Marken sind allerdings mehrere aus dem Handel verschwunden; dagegen finden sich in großer Zahl andere, welche Mischungen der Oxyanthrachinone nach den verschiedensten Verhältnissen repräsentiren.

Auch künstliches Purpurin wird von einzelnen Fabrikanten hergestellt und trägt die Bezeichnung „Purpurin" oder „Alizarin Nr. 6". Bekanntlich bildet sich dasselbe durch Oxydation des Alizarins in schwefelsaurer Lösung mit Arsensäure oder Braunstein[1]).

Zur Lagerung des Alizarins benutzt man zweckmäßig Fässer von der gleichen Form und Beschaffenheit, nur größer, wie die oben beschriebenen Mischfässer.

An Stelle der 20-procentigen Pasten stellt man concentrirtere Waare her in Fällen, wo es sich um den Transport auf große Entfernungen oder um Bezahlung hoher Zölle, ohne Rücksicht auf den Farbstoffgehalt des Erzeugnisses, handelt.

So wurde lange Zeit 40-procentige Paste hergestellt, ein Product, das allerdings sehr dickflüssig ist, sich aber in der Regel doch noch umgießen und deshalb direct verwenden läßt.

Geht man in der Entfernung des Wassers noch weiter, z. B. durch Pressen der aus den Filterpressen kommenden Kuchen in hydraulischen Pressen, so hält es nicht schwer, ein Preßgut zu erhalten, welches 60 bis 70 Proc. Farbstoff, also nur noch ca. 40 bis 30 Proc. Wasser enthält. Derartige Waare muß vor der Anwendung, am besten in Mischfässern (S. 30), mit Wasser zu einer gleichmäßigen Paste angeteigt werden, die in der Regel wieder auf 20 Proc. eingestellt wird.

Am rationellsten ist es für solche Fälle, das Alizarin ganz trocken in den Handel zu bringen, um unnöthige Auslagen an Fracht und Zoll für Wasser zu ersparen. Solche Waare kann nicht ohne Weiteres mit Wasser vermischt werden; erstens hält es schwer, eine gleichmäßige Mischung herzustellen; zweitens zeigt ein solches Product ein vermindertes Färbevermögen, indem sich ein Theil desselben der Auflösung und Fixirung auf der Faser entzieht. Eine Anzahl von Vorschlägen ist gemacht worden, um diese Uebelstände zu beseitigen.

---

[1]) De Lalande, Chem.-Ztg. 79, 669 (1874); Französ. Pat. Nr. 104146.

Seit ca. 1884 wurde jahrelang 100-procentiges Alizarin z. B. nach Rußland eingeführt und daselbst in den dortigen Filialen der großen deutschen Farbenfabriken und in einigen großen Färbereien selbst durch Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure in 10- bis 20-procentiger Paste übergeführt. Seit ungefähr 1890 hat diese Umarbeitung eine Einschränkung erfahren, da alle größeren Türkischrothfärbereien 100-procentiges Alizarin in Pulver kaufen und nur noch die Kattundruckereien theilweise solches in Teigform verwenden. Schon 1889 führte C. J. Müller[1]) in den Fabriken der „Gesellschaft der Manufacturen Baranoff" die Methode ein, trockenes pulverisirtes Alizarin in einem Alkali zu lösen, diese Lösung ins Färbebad zu geben und darin das Alizarin durch eine geeignete Säure wieder auszufällen. Diese Methode hat sowohl in der Stück- als Garnfärberei Eingang gefunden.

Der Vollständigkeit wegen sei hier noch auf einige andere Verfahren hingewiesen.

Simpson, Brooke und Boyle[2]) fällen die alkalische Lösung der Farbstoffe mit Kalkwasser, filtriren, waschen und trocknen den Niederschlag. Das Färbevermögen des entstehenden feinen Pulvers ist jedoch so bedeutend vermindert, daß an eine praktische Ausnutzung nicht zu denken ist.

L. Heffter[3]) will Alizarin en pâte durch Versetzen desselben mit einem Alkali (z. B. Natriumhydrat), Hinzufügen einer organischen Säure (z. B. Essigsäure) und von in Wasser löslichen Salzen (Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Kaliumsulfat) in eine dickbreiige Masse verwandeln, welche, ungepreßt getrocknet, eine sehr leichte, poröse, stückige Masse bildet, und die Eigenschaft besitzt, mit Wasser von selbst zu Brei zu zerfallen, welch' letzterer die Eigenschaften nebst der Färbekraft des Alizarins „en pâte" hat. Dieses Verfahren gestattet, trockenes Alizarin in Stücken bis zu 60 bis 66 Proc. Farbstoffgehalt darzustellen.

Die Herstellung einer Waare von (höchstens) 85 Proc. Gehalt an trockenem Alizarin kann nach Dr. C. Leverkus u. Söhne[4]) auf folgende Weise geschehen. 100 kg 20-procentiges Alizarin werden mit 4 kg Glycerin, das mit seinem dreifachen Gewichte warmen Wassers verdünnt ist, vermischt und in Dampftrockenöfen bei niedriger Temperatur getrocknet und in einer Farbmühle oder auf einem Kollergange gemahlen. Das so erhaltene Alizarin zergeht beim Anmachen mit Wasser zu einem Brei, der nach vorherigem Sieben sofort zum Färben und Drucken verwendet wird. Glycerin kann durch Syrup, Melasse ꝛc. ersetzt werden.

H. N. F. Schäffer[5]) stellt ein trockenes Alizarinpräparat her, welches er Alizarinborat nennt, durch Erhitzen von Handelsalizarin mit Borax und Trocknen des Gemisches. Das trockene Pulver soll sich leicht in Wasser lösen und kein freies Alkali enthalten. Mit diesem Präparate soll zuerst gefärbt

---

[1]) C. J. Müller, Chem.-Ztg. 18, 1098 (1894). — [2]) Berl. Ber. 1877, S. 1907. — [3]) D. R.-P. Nr. 36289 vom 2. December 1885 (erloschen 1888). — [4]) D. R.-P. Nr. 38454 vom 7. Februar 1886 (erloschen 1891). — [5]) A. P. Nr. 451591; Chem.-Ztg. 1896, Nr. 13, S. 114.

und nachher gebeizt werden (ähnlich wie bei dem Verfahren von Erban und Specht).

Alizarin in Stücken von beliebigem Gehalt läßt sich darstellen, wenn man als Verdünnungsmittel Stärke benutzt[1]). Die 20-procentige Alizarinpaste wird mit kaltem Wasser und der berechneten Menge fein geschlämmter Stärke gemischt, die Mischung durch Filtration in Pressen in Kuchenform gebracht und diese bei niedriger Temperatur eingetrocknet. Die so dargestellten „Alizarine in Stücken" zerfallen beim Behandeln mit Wasser in Paste und die Stärke schadet in keiner Beziehung beim Färbeproceß. Namentlich für Versandt nach den Tropenländern ist der Ersatz „von Alizarinpaste" durch „Alizarin in Stücken", die nur 40 bis 30 Proc. Alizarin enthalten, sehr erwünscht, denn trockenes Alizarin in Pulver von verschiedenem Alizaringehalt vermochte sich in den Tropenländern, insbesondere in Indien, keinen Eingang zu verschaffen.

Das Alizarin bezw. die Purpurine dienen zum Färben und Drucken von Baumwolle, zur Bereitung von Lacken, zur Darstellung von anderen Farbstoffen, wie Nitroverbindungen, Sulfosäuren, Alizarinblau, Alizaringrün S, Alizarinbordeaux, Alizarincyanine u. a. m.

Von Bedeutung für die Zwecke des Färbens und Druckens sind namentlich die Thonerde-, Eisen- und Chromlacke. Es lassen sich durch Anwendung geeigneter Beizen auf Baumwolle und Leinen Roth-, Rosa-, Violett-, Marron-, Braun- und Schwarz-Töne erzeugen, die große Schönheit und Echtheit besitzen.

Anfänglich ausschließlich an Stelle von Krapp in der Türkischrothfärberei und in der Alizarinrothfärberei und -druckerei benutzt, hat der Gebrauch dieser Erzeugnisse im Laufe der Jahre einen Umfang angenommen, der weit über die früheren Grenzen hinausreicht.

Die Blaustichmarken, welche ausschließlich oder doch vorwiegend aus „Alizarin" bestehen, geben die „blaustichigsten" Roth und die schönsten „Rosa" und „Violett".

„Anthrapurpurin" liefert gelbere Töne als Alizarin, weniger gelbstichige als Flavopurpurin. Anthrapurpurin eignet sich mehr zum Färben als Flavopurpurin, da es den Schönungsoperationen besser widersteht; dagegen können mit ihm keine schönen Rosa und nur bräunliche Violett hergestellt werden.

Mit Flavopurpurin entstehen Farbtöne, welche gelbstichiger sind als die des Alizarins und des Anthrapurpurins. Flavopurpurin eignet sich besser zum Drucken, da es weniger starkes Dämpfen erfordert. Ist kein starkes Aviviren erforderlich, so leistet es auch in der Färberei gute Dienste.

Purpurin erzeugt mit Thonerdebeize ein feuriges Roth, doch ist dasselbe theurer und weniger echt, als das der isomeren Purpurine. Seines satten Chromlackes wegen findet es namentlich in der Baumwolldruckerei Anwendung.

In der Wollfärberei steigt der Consum der „Alizarine" in dem Maße, als gewisse Vorurtheile verschwinden und man die bei deren Anwendung auftretenden Schwierigkeiten zu bemeistern lernt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81230 vom 23. Februar 1894 (Höchst).

Auch in der Seidenfärberei wird Alizarin gebraucht.

Die Werthbestimmung der Handelsproducte geschieht am zuverlässigsten durch Vornahme geeigneter Färbeproben.

Substitutionsproducte des Alizarins und der Purpurine.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. haben Halogensubstitutionsproducte des Alizarins und der Purpurine dargestellt. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf eine verdünnte, heiße, wässerige Lösung von technischer Alizarinmonosulfosäure wird die Sulfogruppe abgespalten und durch die Halogengruppe verdrängt; z. B.[1])

$$C_{14}H_5O_2(OH)_2.SO_3H + 2\,Br + H_2O = HBr + H_2SO_4 + C_{14}H_5O_2(OH)_2Br.$$

Bromalizarin ist ein gelbes Pulver, das in Alkohol, Eisessig und Benzol schwer löslich ist. Es krystallisirt aus seinen Lösungen in feinen, rothgelben, sternförmig verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkte 245°; dessen Färbungen sind denen des Alizarins ähnlich, aber walk- und lichtechter. Das in analoger Weise erhaltene Chloralizarin gleicht dem Bromalizarin. Aus Toluol krystallisirt es in moosartig gruppirten, gelbrothen Nädelchen vom Schmelzpunkte 265 bis 267° und ist verschieden vom Diehl'schen Chloralizarin.

In analoger Weise[2]) entstehen aus Alizarindisulfosäure (des D. R.-P. Nr. 56952) und der Anthrapurpurindisulfosäure Dichloralizarin, Dichlor- und Dibromanthrapurpurin. Die Dichlorsubstitutionsproducte sind in kaltem Wasser leicht, die Dibromderivate kaum oder schwer löslich. Auf thonerdegebeizte Stoffe liefern sie orangerothe, braune oder krapprothe Lacke, mit Chrombeizen entstehen kupfer-, bordeauxrothe oder braune Töne. Näheres über die Anwendung dieser Producte speciell zum Färben thierischer Fasern enthält das D. R.-P Nr. 78928 (Höchst).

Nitroderivate.

α-Nitroalizarin ist bereits von Perkin[3]) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf acetylirtes Alizarin dargestellt und namentlich durch Schunck und Römer[4]) und neuerdings durch R. Brasch[5]) näher untersucht worden. Zur Darstellung im Großen eignet sich diese Methode nicht.

Es wird ferner erhalten, wenn Mono- oder Dibenzoylalizarin oder ein Gemisch beider mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte nitrirt und das dabei

[1]) D. R.-P. Nr. 77179 vom 13. August 1893 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 78642 vom 27. Februar 1894; Zusatz D. R.-P. Nr. 77179 (Höchst). — [3]) Journ. of the chem. soc. 1876, 2, 578. — [4]) Berl. Ber. 12, 586 (1879). — [5]) Ibid. 24, 1611 (1891).

entstandene Nitroderivat mit Alkalien verseift wird [1]). Alizarin, das in einer genügend SO_3-haltigen Schwefelsäure gelöst ist, verhält sich genau wie das benzoylirte Alizarin; beim Behandeln einer solchen Lösung mit der molecularen Menge Salpetersäure in der Kälte tritt eine NO_2-Gruppe ebenfalls in die α-Stellung ein [2]). Ebenso bildet sich die α-Nitroverbindung in glatter Weise durch Nitriren des Arsensäureesters in schwefelsaurer Lösung; z. B. [3]) 10 kg Alizarin werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in diese Lösung 10 kg Arsensäure eingerührt. Unter guter Kühlung, so daß die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigt, läßt man nun 3 Liter Salpetersäure von 42° B. einlaufen. Nach einigen Stunden gießt man in kaltes Wasser, filtrirt ab, löst den Niederschlag in Natronlauge, fällt kochend mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure aus und kocht so lange weiter, bis der Arsensäureester des α-Nitroalizarins vollständig zersetzt ist. Der abgeschiedene Farbstoff wird filtrirt und gewaschen.

Wird Alizarin durch analoge Oxyanthrachinone ersetzt, so erhält man die entsprechenden α-Nitroderivate.

Die Benzoylverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins lassen sich in ähnlicher Weise nitriren, wie die entsprechende Alizarinverbindung, und gehen dabei in die α-Nitroverbindungen des Anthra- bezw. Flavopurpurins über [4]).

α-Nitroalizarin krystallisirt aus Eisessig in bräunlichgelben, vierseitig prismatischen, gerade abgestutzten Nadeln vom Schmelzpunkte 289° [5]). Es löst sich in Soda mit blaurother, in Ammoniak mit violettrother, in Natronlauge mit blauvioletter und in concentrirter Schwefelsäure mit oranger Farbe. Der Thonerdelack ist ziegelroth, der Chromlack braun.

α-Nitroflavopurpurin ist in Soda mit bräunlichoranger, in Ammoniak mit braunoranger, in Natronlauge mit blaurother und in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe löslich und giebt einen scharlachrothen Thonerde- und einen braunen Chromlack.

α-Nitroanthrapurpurin löst sich in Soda und in Ammoniak mit himbeerrother, in Natronlauge mit rothvioletter und in concentrirter Schwefelsäure mit blaurother Farbe. Der Thonerdelack ist bläulichroth, der Chromlack rothbraun.

Diese α-Nitroverbindungen gehen durch Reductionsmittel in die entsprechenden Amidoverbindungen über. Sie dienen als Farbstoffe und werden zur Darstellung von Chinolinderivaten benutzt.

α-Amidoalizarin kann z. B. durch Behandeln von in verdünntem Ammoniak suspendirtem α-Nitroalizarin mit Schwefelwasserstoff erhalten werden [6]). Es krystallisirt aus Eisessig in dunkelbraunen Schuppen, die einen gelblichgrünen Metallglanz zeigen. Beim Erwärmen einer Lösung von α-Amidoalizarin, die viel überschüssige salpetrige Säure enthält, entsteht Pur-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 66811 vom 5. März 1892 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 74431 vom 21. August 1892 (Höchst). — [3]) D. R.-P. Nr. 74598 vom 31. Januar 1893 (Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld). — [4]) D. R.-P. Nr. 70515 vom 19. Juli 1892; Zus. zu Nr. 66811 (Höchst). — [5]) R. Brasch, Berl. Ber. 24, 1611 (1891). — [6]) Derselbe, Ibid. 24, 1610 (1891).

purin [β-Amidoalizarin liefert unter ähnlichen Bedingungen, entgegen anderen Angaben[1]), kein Purpurin[2])]. Diazoalizarin scheint sich nicht mit Phenolen zu kuppeln.

Unter den Bezeichnungen Alizaringranat R (Höchst) und Alizarincardinal (Farbenfabriken Elberfeld) kommen pastenförmige Producte von rothbrauner Farbe in den Handel, welche aus α-Nitroalizarin durch Reduction gewonnen werden. Sie lassen sich zum Färben und Drucken verwenden. Der Thonerdelack ist violettroth, der Eisenlack stahlblau.

Mit Ameisensäure entsteht aus dem α-Nitroalizarin ein neuer Körper, welcher Thonerdebeizen orange, Eisen- und Chrombeizen braun färbt[3]).

Die α-Amidoverbindungen von Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin können mit Halogenalkylen am Stickstoff alkylirt werden. Die so erhaltenen Farbstoffe färben Beizen in bedeutend blaueren Tönen an als die Ausgangsproducte [D. R.-P. Nr. 75076 vom 25. Februar 1893; Engl. Pat. Nr. 7182, 1893; Französ. Pat. Nr. 229124 (Bayer)].

β-Nitroalizarin, das zuerst von Strobel auf alizaringefärbtem Stoffe durch Einwirkung von salpetrigsauren Dämpfen erzeugte Nitroderivat läßt sich auf verschiedene Weise darstellen. Es entsteht durch Behandeln von trockenem Alizarin mit salpetriger Säure[4]) oder Dämpfen von Salpetersäure[5]); durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Auflösung bezw. Suspension von Alizarin in Eisessig, Petroleum, Nitrobenzol oder Aether[5]); durch Versetzen einer Schwefelsäure- oder Eisessiglösung von Alizarin mit Salpetersäure[5]) [6]); durch Nitriren des Alizarinborsäureesters[7]), und ist auch erhalten worden durch Kochen von Dinitro-m-Oxyanthrachinon mit verdünnter Natronlauge[8]).

Man verwendet zu dessen Herstellung ein reines, von Flavo- und Anthrapurpurin freies Alizarin, und behandelt dasselbe beispielsweise wie folgt.

Man löst 1 Thl. Alizarin in 20 Thln. Nitrobenzol, und leitet so lange salpetrige Säure ein, als letztere noch absorbirt wird. Oder:

10 Thle. fein gepulvertes und getrocknetes Alizarin werden in 100 Thln. Eisessig vertheilt und nach und nach mit 7 Thln. Salpetersäure von 42° B. versetzt. Unter gelinder Erwärmung bildet sich ein dicker, gelber, aus nadelförmigen Krystallen bestehender Brei. Man filtrirt, wäscht und löst in verdünnter Kalilauge unter Erwärmen auf. Beim Erkalten, oder rascher durch Hinzufügen von mehr Lauge, fällt die Kaliumverbindung des Nitroalizarins als purpurfarbener Niederschlag aus. Unangegriffenes Alizarin bleibt in der Mutterlauge. Der Niederschlag wird mit verdünnter Kalilauge ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt.

---

[1]) „Das Anthracen" von Auerbach, 1880, S. 152. — [2]) R. Brasch, Berl. Ber. 24, 1610 (1891). — [3]) Prud'homme u. Rabaut, Bull. soc. chim. 9, 131 (1893). — [4]) Rosenstiehl, Compt. rend. 82, 1455. — [5]) Engl. Pat. vom 22. März 1876 (Caro); Berl. Ber. (1877), 1760. — [6]) E. Schunck u. Römer, Berl. Ber. (1879), 584. — [7]) D. R.-P. Nr. 74562 vom 31. Januar 1893 (Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld). — [8]) Simon, Berl. Ber. 15, 693 (1882).

In einer emaillirten Marmitte, welche in einem Kühlgefäße placirt und mit Holzrührer, Deckel und Abzug versehen ist, werden 2 Thle. trockenes, gepulvertes Alizarin in 35 Thln. Ligroin suspendirt und im Verlaufe mehrerer Stunden unter fortwährendem Rühren mit 1,8 Thln. Salpetersäure von 45° B. versetzt. Die Zugabe der Salpetersäure erfolgt in kleinen Portionen und unter der Vorsicht, daß keine Temperaturerhöhung eintritt. Zur Beendigung der Reaction läßt man das Rührwerk noch ca. eine Stunde marschiren. Hierauf wird das Ligroin abgezogen, über Kalk destillirt und zu neuen Operationen verwendet. Man sammelt das rohe Nitroalizarin auf einem Filter, preßt und kocht den Rückstand mit $1^1/_4$ Thln. Natronlauge von 37° B. und 200 Thln. Wasser, fällt mit ca. $1^1/_4$ Thln. Schwefelsäure, filtrirt und stellt nach erfolgtem Auswaschen auf die gewünschte Concentration ein.

Der Alizarinborsäureester kann in gleicher Weise, wie der Arsensäureester (S. 35), nitrirt werden, und liefert dabei quantitativ β-Nitroalizarin.

Flavo- und Anthrapurpurin gehen in Form ihrer Borsäureester unter denselben Bedingungen in die entsprechenden β-Nitroverbindungen über.

β-Nitroalizarin krystallisirt in orangegelben Nadeln, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen und unter theilweiser Zersetzung in gelben Blättchen sublimiren. Es löst sich in Benzol und Eisessig und in Alkalilauge mit purpurrother Farbe, und bildet den Hauptbestandtheil der im Handel unter den Bezeichnungen Alizarinorange A, Alizarinorange D (etwas röther als A), Alizarinorange M, Alizarin OR, Alizarin OG, Alizarin N sich vorfindenden Producte, die in der Regel eine hellgelbe, 20-procentige Paste darstellen. Alizarinorange wird zum Färben und Drucken und zur Darstellung von Alizarinblau benutzt. Mit Thonerdebeize läßt sich ein Orange, mit Eisenbeize ein rothes Violett und mit Chrom ein helles Braunroth erzeugen. Besonders mit Thonerdekalkbeize wird ein lebhaftes und sehr licht- und seifenechtes Orangegelb erhalten.

Für die Zwecke der Wollfärberei und -druckerei empfiehlt die Badische Anilin- und Sodafabrik die Marken Alizarinorange W und Alizarinorange SW in Pulver (wasserlöslich, Natriumsalz), die für sich und in Mischung mit anderen Farben für Erzeugung von Braun, Olive u. s. w. mit Thonerdekalkbeize oder mit Chrombeize gebraucht werden.

Auch zum Färben und Drucken von Seide eignet sich dieser Farbstoff.

Unter der Bezeichnung Alizarinorange G wird von den Höchster Farbwerken ein Farbstoff in den Handel gebracht, der vorwiegend aus β-Nitroflavopurpurin besteht; das Handelsproduct stellt eine bräunlichorangegelbe Paste dar, die in Wasser unlöslich ist, sich aber in Natronlauge mit blutrother Farbe auflöst.

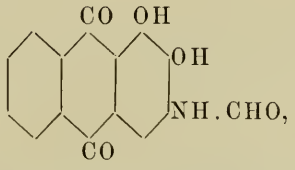
β-Amidoalizarin entsteht durch Reduction des β-Nitroalizarins in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure, oder wenn man die Kaliumverbindung in Kalilauge suspendirt und dann mit Zinkstaub behandelt. Am besten gelingt die Reduction mit Schwefelammonium [1]).

[1]) E. Schunck und H. Römer, Berl. Ber. 12, 583 (1879).

β-Amidoalizarin sublimirt in rothen Nadeln, löst sich in Alkohol mit rothgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgelber, in Kalilauge mit blauer Farbe.

Unter dem Namen „Alizarinmarron" bringt die Badische Anilin- und Sodafabrik in Form einer dunkelrothbraunen 20-procentigen Paste einen Farbstoff in den Handel, dessen Darstellung und Zusammensetzung nicht näher bekannt ist, der nach den Einen im Wesentlichen aus β-Amidoalizarin bestehen soll, nach anderer Anschauung jedoch nicht als β-Amidoalizarin aufgefaßt werden kann[1]) und wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Amidoalizarine mit Amidopurpurin darstellt. Mit Thonerdebeize erhält man bordeauxfarbene Nüancen, mit Chrombeize tiefbraune Töne. Der Farbstoff eignet sich zum Färben und Drucken von Baumwolle, Wolle und Seide für sich allein, oder in Verbindung mit Alizarinroth zum Nüanciren. Die erzeugten Lacke sind nicht ganz so echt, wie die der übrigen Alizarinfarben.

Wird β-Amidoalizarin mit Ameisensäure behandelt, so entsteht Dioxyanthrachinonformamid:



welches beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure in Alizarinblau übergeht[2]).

Nitropurpurin[3]) hat bis jetzt keine technische Anwendung gefunden.

Sulfosäuren.

Obgleich die Alizarinsulfosäure schon in den siebziger Jahren bekannt[4]) und deren technische Darstellung, wie diejenige von Purpurinsulfosäuren, damals vorübergehend versucht wurde[5]), haben diese Producte doch erst seit 1885 in der Wollfärberei Aufnahme gefunden. Diese Sulfosäuren werden durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die betreffenden Oxyanthrachinone dargestellt.

Andere Vorschläge zur Gewinnung solcher Sulfosäuren sind ohne praktische Verwerthung geblieben[6]).

---

[1]) Rob. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 237 (1891). — [2]) Prud'homme u. Rabaut, Bull. soc. chim. 9, 131 (1893). — [3]) R. Brasch, Berl. Ber. 24, 1615 (1891). — [4]) Gräbe u. Liebermann, Ann. 160, 144 (1871); v. Perger, Journ. f. prakt. Chem. 18 (N. F.), 173 (1878); Gräbe, Berl. Ber. 12, 571 (1879). — [5]) Oesterr. Alizarinfabrik-Gesellschaft Przibram u. Co., D. R.-P. Nr. 3565 vom 4. April 1878 (erloschen August 1879). — [6]) Prud'homme, D. R.-P. Nr. 15616 vom 28. Januar 1881 (erloschen Juni 1882).

Alizarin S oder Alizarin WS, Alizarinpulver W, Alizarin WSI (früher auch Alizarinkarmin) sind Handelsbezeichnungen für das Natriumsalz der Alizarinmonosulfosäure.

Alizarin 2S ist das Natriumsalz der Anthrapurpurinmonosulfosäure und Alizarin 3S dasjenige der Flavopurpurinmonosulfosäure. Sie stellen orangefarbige Pulver dar, die sich in Wasser und Alkohol mit röthlichgelber Farbe lösen, und eignen sich, weil sie sehr egal ziehen und in Folge ihrer leichten Löslichkeit die Waare vollständig durchdringen, sehr gut für die Wollfärberei.

Mit Thonerdebeize giebt Alizarin S ein lebhaftes Scharlachroth, mit Chrombeize lassen sich braune, mit Eisen violette und mit Zinn orangegelbe Töne erzeugen. Alizarin 2S liefert gelbstichigere, Alizarin 3S die gelbsten Nüancen. Sie färben auf Thonerde- und Chrombeize, ähnlich wie die unsulfirten Producte, nur in lebhafteren Tönen.

Ein neues Verfahren [1]) zum Färben der Wolle besteht darin, daß man dieselbe zuerst in saurem Bade mit den betreffenden Sulfosäuren färbt und dann nachträglich die mit der Faser bereits verbundenen Farbstoffe durch Behandlung mit geeigneten Metallsalzen in echte Farblacke überführt.

Beim Verschmelzen von Anthrachinon-α- bezw. β-Disulfosäure bilden sich Alizarinmonosulfosäuren [2]), welche gebeizte Wolle kräftig, jedoch in anderen Tönen, anfärben, als die durch directes Sulfiren von Alizarin entstehende Sulfosäure.

Ein Gemenge von zwei isomeren Alizarinmonosulfosäuren, welche mit den auf obigem Wege aus der Natronschmelze erhältlichen identisch sind, wird dargestellt durch Erhitzen von Alizarindisulfosäuren [3]) mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 200° oder besser mit Schwefelsäure von 60° B. auf 160 bis 200° C. [4]). Die beiden isomeren Alizarindisulfosäuren entstehen, wenn man Alizarin oder Alizarinmonosulfosäure mit sulfirenden Mitteln, wie SO_3, am besten in Form von 20- bis 40-procentigem Oleum bei 180 bis 170° behandelt und den dabei entstehenden Schwefelsäureester der Sulfosäuren durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 100° zersetzt.

Purpurinsulfosäure. Wird die aus Alizarin durch Sulfiren mit rauchender Schwefelsäure entstehende Alizarinsulfosäure in Schwefelsäure gelöst und mit Salpetersäure oder Nitraten behandelt, so geht sie glatt in Purpurinsulfosäure über [5]). Dabei ist es nicht nothwendig, die Alizarinsulfosäure zu isoliren; es kann ebenso gut das Sulfirungsgemisch verwendet werden.

Das Kalinmsalz der Purpurinsulfosäure bildet kleine, rothe Krystalle, die

---

[1]) D. R.-P. Nr. 70861; D. R.-P. Nr. 86811 vom 30. Juli 1893; 2. Zus. Nr. 70861 (Höchst). — [2]) Perger, Journ. f. prakt. Chem. 18, 116; D. R.-P. Nr. 50164 (Farbenfabriken Elberfeld). — [3]) D. R.-P. Nr. 56952 vom 8. Mai 1890 (Farbenfabriken Elberfeld), erloschen September 1893. — [4]) D. R.-P. Nr. 56951 vom 8. Mai 1890 (Farbenfabriken Elberfeld), erloschen September 1893; R. A. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 234 (1891). — [5]) D. R.-P. Nr. 84774 vom 10. Mai 1895 (Höchst).

sich in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter und mit gelbrother Farbe lösen. In verdünntem Alkali ist es mit rein rother Farbe löslich; ein Ueberschuß von Alkali fällt die Purpurinsulfosäure als schwer lösliches Alkalisalz. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder verdünnten Mineralsäuren unter Druck spaltet die Sulfosäure leicht die Sulfogruppe ab und liefert reines Purpurin. Auf Thonerdebeize färbt sie ein feuriges Roth, das viel blaustichiger ist, als die mit Alizarinsulfosäure erzeugte Färbung.

Unterwirft man Anthrapurpurinsulfosäure oder Flavopurpurinsulfosäure bezw. Anthrapurpurin oder Flavopurpurin derselben Reaction, so entstehen neue Farbstoffe[1]).

Die neue Sulfosäure aus Anthrapurpurinsulfosäure löst sich in Wasser mit rother, in verdünntem Alkali mit gelbstichig rother Farbe. Ueberschüssiges Alkali fällt ein schwer lösliches Alkalisalz. In saurem Bade färbt sie Wolle rothbraun; die saure Färbung läßt sich nachträglich mit Metallbeizen entwickeln.

Das entsprechende Flavopurpurinderivat ist in Wasser mit rother in verdünntem Alkali mit gelbrother Farbe löslich. Wolle wird in saurem Bade orange gefärbt; mit Thonerde vorgebeizt, entsteht ein blaustichiges Roth. Die saure Färbung geht durch Behandlung mit Fluorchrom in ein rothstichiges Violett über.

Behufs Gewinnung von Alizarinblausulfosäuren (s. S. 89) haben sich die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. Verfahren zur Darstellung von Mononitroalizarin-α-monosulfosäure[2]) und Mononitroalizarin-β-monosulfosäure[3]) patentiren lassen. Durch Reduction entstehen die entsprechenden Amidoalizarinmonosulfosäuren.

Die α-Nitroalizarinsulfosäure bildet sich auch durch Benzoyliren der entsprechenden Alizarinsulfosäure, Nitriren und Verseifen der Nitrobenzoylalizarinsulfosäure[4]).

Eine α-Amidoalizarinsulfosäure erhalten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[5]) durch Behandeln von α-Amidoalizarin mit 10 bis 15 Thln. rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 Proc. SO_3-Gehalt bei 100 bis 140°. In der ersten Phase bildet sich ein in kaltem Wasser schwer lösliches Zwischenproduct, vermuthlich von der Constitution eines Schwefelsäureäthers oder einer sulfaminartigen Verbindung, das beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in die α-Amidoalizarinsulfosäure übergeht. Das Zwischenproduct braucht behufs Umwandlung in die Sulfosäure nicht isolirt zu werden.

Letztere stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit carmoisinrother Farbe löst; ihre alkalische Lösung fluorescirt schwach; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbrother Farbe. Sie färbt Wolle

[1]) D. R.-P. Nr. 86151 vom 2. August 1895; Zus. Nr. 84774 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 50164; R. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 233 (1891). — [3]) D. R.-P. Nr. 50708; Zus. Nr. 50164. — [4]) D. R.-P. Nr. 74212 vom 5. Januar 1893; 2. Zus. Nr. 66811 (Höchst). — [5]) D. R.-P. Nr. 82938 vom 1. December 1894 (Höchst).

in saurem Bade mit blaustichig rother, chromgebeizte Wolle mit prüneartiger Nüance. Die saure Färbung kann nachträglich durch Metallbeizen beliebig nüancirt werden und liefert, z. B. mit Fluorchrom behandelt, ein reines Blau. Die mit Beizen entwickelten Färbungen zeigen in Licht- und Waschechtheit die Eigenschaften der Alizarinfarbstoffe.

Schwarze Farbstoffe, die nach Engelsing[1]) aus Nitro- und Amidoanthrachinon oder deren Sulfosäuren bezw. Salzen durch Erhitzen derselben für sich allein oder mit Schwefelsäure entstehen und die ohne Zweifel Gemische verschiedener Körper darstellen, haben keinen technischen Werth.

Das Gleiche ist zu sagen von einem Farbstoff, der nach Walder[2]) durch Behandeln von Anthrachinondisulfosäure mit Kaliumnitrit und darauf folgendes Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt werden kann, über dessen Zusammensetzung übrigens Näheres nicht bekannt geworden.

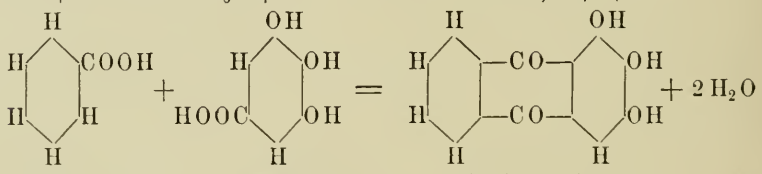
Sulfosäuren von Methyloxyanthrachinonderivaten entstehen, wenn die Methyloxyanthrachinone mit sulfirenden Agentien behandelt werden[3]).

Die Methyloxyanthrachinonderivate selbst werden gewonnen, indem man m-Oxy-o-Tolylsäuren ($OH:CH_3:COOH = 1:2:3$ und $1:4:5$) für sich oder ein Gemisch einer dieser Säuren mit gleichen Molecülen von m-Oxybenzoësäure oder symmetrischer Dioxybenzoësäure oder Gallussäure mit oder ohne Condensationsmittel (wie Chlorzink, Schwefelsäure ꝛc.) auf höhere Temperaturen erhitzt[4]).

Dimethyldioxyanthrachinon aus m-Oxy-o-Tolylsäure ($OH:CH_3:COOH = 1:2:3$) stellt schwach gelb gefärbte Nadeln dar; der Farbstoff aus $1:4:5$-m-Oxy-o-Tolylsäure und Gallussäure färbt gebeizte Stoffe braun an[4])

Die Sulfosäure des aus 1,2,3-m-Oxy-o-Tolylsäure und Gallussäure entstehenden Körpers giebt auf gebeizte Fasern gelbe bis schwarzbraune Töne[4]).

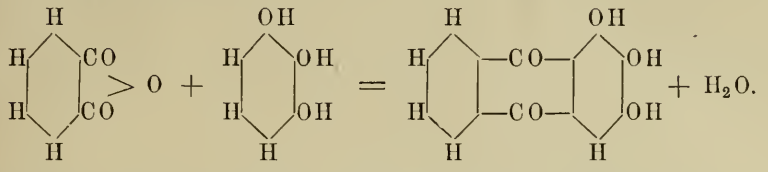
Anthragallol. Dieses Trioxyanthrachinon, welches die drei Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung (1 : 2 : 3) enthält, ist bereits im Jahre 1877 von C. Seuberlich[5]) dargestellt worden. Es bildet sich durch Erhitzen von Gallussäure und Benzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure:



Benzoësäure Gallussäure Anthragallol.

[1]) D. R.-P. Nr. 26432 vom 25. August 1883 (erloschen Mai 1884); vergl. Ad. Claus, Berl. Ber. **15**, 1521; C. Liebermann und A. Hagen, ibid. **15**, 1801; C. Liebermann, ibid. **16**, 56; Claus und Engelsing, ibid. **16**, 902. — [2]) D. R.-P. Nr. 40388 vom 5. Januar 1887 (erloschen October 1888); Engl. Pat. Nr. 127 (1887); Chem-Ztg. 1887, S. 1062 1198, 1530. — [3]) D. R.-P. Nr. 87620 vom 14. December 1894 (Kalle). — [4]) D. R.-P. Nr. 87620 vom 14. December 1894 (Kalle). — [5]) C. Seuberlich, Berl. Ber. **10**, 38 (1877).

Ferner durch Erhitzen von Pyrogallussäure und Phtalsäureanhydrid mit concentrirter Schwefelsäure und von Phtalsäureanhydrid, Gallussäure und Chlorzink:



Anthragallol ist in Wasser, Chloroform und Schwefelkohlenstoff äußerst wenig löslich, besser in Alkohol, Aether und Eisessig mit braungelber Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit caramelartiger Farbe; durch Zusatz von Wasser fällt der Farbstoff wieder unverändert aus. Kali- und Natronlauge lösen es mit schön grüner Farbe, die bei Luftzutritt bald in Gelbbraun übergeht. Bei Luftabschluß erleidet es aber selbst beim Kochen keine Veränderung und Säuren fällen dann wieder unverändertes Anthragallol aus. Concentrirtes wässeriges Ammoniak löst es in der Kälte anfangs mit schmutziggrünlichbrauner Farbe, die aber bald, namentlich beim Erhitzen, in Blau übergeht. Säuren fällen aus dieser Lösung dunkelblaue Flocken, welche aus Alkohol in kleinen, schwach metallisch glänzenden Nadeln von fast schwarzer Farbe krystallisiren. Im Reagensrohr bis auf 290° erhitzt, sublimirt das Anthragallol in schön orangen Nadeln, ohne zu schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 310° [1]).

Seit 1886 wird der Farbstoff von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Form einer braunen Paste von 20 Proc. Farbstoffgehalt unter der Bezeichnung „Anthracenbraun“ in den Handel gebracht. Das käufliche Product enthält mehr oder weniger Rufigallussäure, ein ebenfalls beizenfärbendes Anthrachinonderivat.

Der Farbstoff findet in der Baumwollfärberei und -druckerei Anwendung auf Thonerde-, Eisen- und Chrombeizen für Herstellung von Braun, Olive und anderen Mischfarben.

Für die Zwecke der Wollfärberei empfiehlt die Badische Anilin- und Sodafabrik die Marken Anthracenbraun W, Anthracenbraun WR, Anthracenbraun WG und das wasserlösliche Anthracenbraun SW in Pulver (Natriumsalz). Es wird hier als Ersatz von Blauholz, Gelbholz ꝛc. zur Herstellung von Braun, Olive u. s. w. für sich und in Mischung mit anderen Alizarinfarbstoffen, namentlich in Verbindung mit Chrombeizen, gebraucht. Die so erzeugten Färbungen gehören zu den echtesten.

Auch zum Färben und Drucken von Seide eignet sich der Farbstoff; mit Thonerde- oder Chrombeize lassen sich sehr echte braune Töne erzeugen.

Methylanthragallole bilden sich in analoger Weise wie das Anthragallol selbst [2]).

---

[1]) E. L. Cahn, Berl. Ber. 19, 2335 (1836). — [2]) Derselbe, ibid. 19, 2333 (1886); H. Wende, ibid. 20, 867 (1887); W. Birukoff, ibid. 20, 870 (1887).

Tetra-, Penta- und Hexaoxyanthrachinone.

Die Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinon bezw. seine Derivate, speciell die Oxyanthrachinone, ist mit verschiedenen Mitteln zu bewerkstelligen:

1) Durch Behandlung in schwefelsaurer Lösung mit geeigneten Oxydationsmitteln, wie Braunstein.
2) Durch Versetzen mit einem großen Ueberschuß von Schwefelsäureanhydrid oder von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure bei relativ niedriger Temperatur.
3) Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei höherer Temperatur.
4) Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure.
5) Durch den mittelst des elektrischen Stromes erzeugten Sauerstoff.
6) Durch Anwendung von Ueberchlorsäure oder ihrer Salze.
7) Unter Benutzung von Persulfaten.

Behandelt man Oxyanthrachinone beispielsweise mit rauchender Schwefelsäure, so treten neue Hydroxyle in diese Körper ein, und zwar vorzugsweise in die Parastellungen des nicht substituirten Kernes. Aus Alizarin entsteht ein Tetraoxyanthrachinon[1]), das mit Liebermann's Chinalizarin identisch ist[2]). Es bildet sich zuerst ein neutraler Schwefelsäureäther:

$$C_{14}H_4O_2(OH)_2\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>SO_2$$

der durch Alkalilauge in den auch in verdünnten Säuren löslichen sauren Schwefelsäureäther

$$C_{14}H_4O_2(OH)_2\begin{matrix}-OSO_3H\\-OH\end{matrix}$$

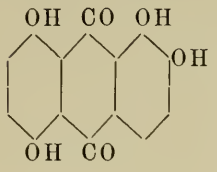
umgewandelt wird. Beim Erhitzen mit Säuren wird aus letzterem unter Abspaltung von Schwefelsäure das neue Hydroxylderivat

$$C_{14}H_4O_2(OH)_2(OH)_2$$

gebildet[3]), das, wie alle auf analoge Weise entstandenen Körper, als ein Derivat des Chinizarins aufzufassen ist und dem folgende Constitutionsformel zukommt:

---

[1]) Gattermann, Chem.-Ztg. 1891, S. 150; R. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 232 (1891); C. Gräbe, Berl. Ber. 23, 3739 (1890). — [2]) Liebermann u. Wense, Ann. 240, 297 (1887). — [3]) Rob. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 239 (1891).



Alizarinbordeaux.

Alizarinbordeaux kann auf nachstehend beschriebene Weise dargestellt werden [1]).

10 kg gemahlenes, scharf getrocknetes Alizarin werden unter Vermeidung zu großer Temperaturerhöhung in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Man hält das Gemisch während 24 bis 48 Stunden auf 35 bis 40° C., bis eine in Eiswasser gegossene Probe beim sofortigen Uebersättigen mit Natronlauge eine gelbrothe Lösung giebt. Darauf gießt man das Reactionsgemisch in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. oder Monohydrat, und diese Mischung auf Eis. Es scheidet sich ein rothgelber Niederschlag ab, der abfiltrirt wird und ein neues Alizarinderivat darstellt. Dasselbe kann direct zum Färben verwendet oder durch weitere Behandlung in andere neue Alizarinderivate übergeführt werden.

Zur Reindarstellung behandelt man das Rohproduct mit Nitrobenzol in der Kälte, worin es sich leicht löst; auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung scheidet es sich theilweise wieder aus und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig in Gestalt orangefarbener Blättchen rein erhalten, die bei 225 bis 230° schmelzen und den neutralen Schwefelsäureäther des Alizarinbordeaux darstellen:

$$C_{14}H_4O_2(OH)_2\begin{matrix}—O\\—O\end{matrix}\!\!>SO_2.$$

Löst man dieses erste Einwirkungsproduct in Natronlauge auf, säuert mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte an unter Vermeidung eines zu großen Säureüberschusses, so erhält man eine klare, rothbraune Lösung, welche beim Kochen einen reichlichen Niederschlag eines neuen Productes abscheidet, das durch Filtriren und Waschen isolirt werden kann. Zur Reinigung destillirt man es aus kleinen, dünnwandigen Retorten, und krystallisirt aus Eisessig oder besser Nitrobenzol um.

Anstatt die Schwefelsäureäther der Oxydationsproducte mit Alkalien zu behandeln, können sie auch durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° B. auf 160 bis 180° C. in die neuen Farbstoffe übergeführt werden [2]).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 60835 vom 8. Mai 1890 (Bayer); Amerik. Pat. Nr. 446893; Engl. Pat. Nr. 8725 (1890); Französ. Pat. Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 62531 vom 26. Juli 1890 (Bayer).

Alizarinbordeaux bildet prächtig granatrothe Krystallnadeln, die bei 290° noch nicht schmelzen; es löst sich in Natronlauge mit rothvioletter Farbe, die wenig von derjenigen einer Alizarinlösung verschieden ist. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blauviolett.

Auf Thonerdebeizen erzeugt es bordeauxrothe, auf Chrombeizen sehr schöne violettblaue und auf Eisenbeizen blauviolette Töne.

Das Handelsproduct, Alizarinbordeaux B, stellt eine braunrothe Paste dar, die in der Baumwollfärberei und Druckerei in Verbindung mit Aluminium- und Chrombeizen, in der Wollfärberei namentlich mit Chrombeizen Anwendung findet. Die erzeugten Färbungen sind sehr echt gegen Licht, Seife und Säuren.

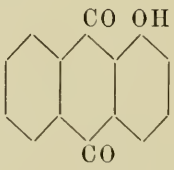
Auch auf Seide kann Alizarinbordeaux mittelst Thonerde- und Chrombeizen fixirt werden.

In ganz analoger Weise lassen sich auch Purpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin und Anthragallol in neue Farbstoffe (Pentaoxyanthrachinone: Purpurinbordeaux, Flavopurpurinbordeaux, Anthrapurpurinbordeaux und Anthragallolbordeaux) überführen. Es entstehen zunächst die Schwefelsäureäther der Oxydationsproducte, welche durch Erhitzen mit Säuren oder kochendes Ausfällen aus der alkalischen Lösung in diese selbst übergehen.

Die so erhaltenen neuen Endproducte unterscheiden sich bezüglich Färbung und Lösung in concentrirter Schwefelsäure in gleicher Art von den Ausgangsproducten, wie das aus Alizarin entstehende Alizarinbordeaux von Alizarin.

Eine große Zahl anderer Oxyanthrachinone verhält sich analog. Dabei ist es gleichgültig, ob die letzteren Farbstoffe sind oder nicht; Bedingung ist nur, daß dieselben eine OH-Gruppe in Orthostellung zu einer der beiden CO-Gruppen des Anthrachinonmolecüls enthalten.

Erythroxyanthrachinon,

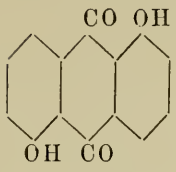


liefert einen Farbstoff, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaurother Farbe und charakteristischer rother Fluorescenz auflöst. In Sodalösung entsteht eine weinrothe, in Ammoniak eine blaurothe Lösung. Die röthlichgelbe Eisessiglösung desselben zeigt ein charakteristisches Spectrum. Er färbt auf Thonerdebeizen violett, auf Chrombeizen violettblau [1]).

Anthrarufinbordeaux, ein Trioxyanthrachinon, bildet sich aus Anthrarufin (Di-o-oxyanthrachinon):

---

[1]) D. R.-P. Nr. 67063 vom 11. März 1891; 5. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 4871, 1891; Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564.



und löst sich in Natronlauge mit rothvioletter, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe und kermesfarbener Fluorescenz. Thonerdebeizen werden schön bläulich, Chrombeizen violett angefärbt [1]).

Aus Oxychrysazin entsteht ein Farbstoff (Tetraoxyanthrachinon), der sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, in Soda mit violettrother Farbe auflöst. Zusatz von Natronlauge zur Sodalösung bewirkt einen Farbenumschlag in Blauviolett. In Ammoniak ist der Körper mit violetter, in Eisessig mit braungelber Farbe löslich. Thonerdegebeizte Wolle wird bordeauxroth, chromgebeizte violett angefärbt [2]).

Das aus Chinizarin sich bildende Product scheint mit dem Alizarinbordeaux identisch zu sein [3]).

Purpuroxanthin geht in Purpurinbordeaux über [3]).

Unterwirft man die Bordeaux aus Alizarin bezw. Chinizarin oder Purpurin bezw. Purpuroxanthin der Einwirkung von Schwefelsäure bezw. hochprocentigem Oleum unter den üblichen Bedingungen, so erhält man ein Hexaoxyanthrachinon, dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure in dicken Schichten violettroth, in dünnen Schichten blauviolett erscheint und intensiv rothe Fluorescenz zeigt.

Auf Zusatz von Natronlauge zur violetten Sodalösung scheidet sich an der Luft ein blauer Niederschlag ab.

Das Absorptionsspectrum der schwefelsauren Lösung zeigt gegenüber demjenigen des Alizarincyanins R (s. S. 55) sehr charakteristische Unterschiede. Aus Eisessig krystallisirt der neue Körper in prachtvollen Nadeln mit grünem Reflex. Auf Beizen giebt er ähnliche, aber etwas röthere Töne als das Alizarincyanin R.

Bei Anwendung von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure kann man die Darstellung des Hexaoxyanthrachinons mit der Darstellung des Bordeaux verbinden bezw. direct vom Alizarin (oder Purpurin ꝛc.) aus, ohne Isolirung des Bordeaux, zum Endproduct gelangen [4]).

An Stelle der Bordeaux kann man auch deren Sulfosäuren (D. R.-P. Nr. 63692) verwenden.

---

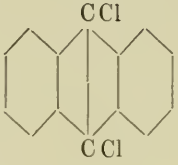
[1]) D. R.-P. Nr. 67061 vom 8. November 1890; 4. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 18729, 1890; Franz. Pat. 4. Zus. zu Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 67063 vom 11. März 1891; 5. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 4871, 1891; Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564. — [3]) D. R.-P. Nr. 63693 vom 5. October 1890; 3. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 17712, 1890; Franz. Pat. 3. Zus. zu Nr. 206564. — [4]) D. R.-P. Nr. 64418 vom 5. October 1890 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 17712, 1892; Franz. Pat. 3. Zus. zu Nr. 206514

Das gleiche Hexaoxyanthrachinon kann auch durch Behandlung des Anthrachinons mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid [1]) erhalten werden, oder aus Anthrachryson [2]) und hochprocentigem Oleum [3]). In letzterem Falle ist es nicht erst nothwendig, das Anthrachryson zu isoliren; man kann das aus 1, 3, 5-Dioxybenzoësäure und Schwefelsäure erhaltene Reactionsgemisch oder die Dioxybenzoësäure selbst der Einwirkung von hochprocentigem Oleum unterwerfen [4]).

Es bildet sich auch beim Erhitzen von Diamidoanthrachryson mit kohlensauren oder fixen Alkalien [5]).

Auch Pentaoxyanthrachinon (Alizarinpentacyanin, Cyanin R, s. S. 55) wird durch Schwefelsäureanhydrid äußerst schnell und glatt in den Schwefelsäureäther des Hexaoxyanthrachinons übergeführt [6]).

Nicht nur Anthrachinon und Oxyanthrachinone, sondern auch andere Anthracenderivate lassen sich in hydroxylreiche Verbindungen überführen. Aus Dichloranthracen vom Schmelzpunkt 209°:



und dem entsprechenden Dibromanthracen (Schmelzp. 221°) entstehen Farbstoffe, welche dem beschriebenen Hexaoxyanthrachinon sehr ähnlich sind [7]).

Die wichtigen Eigenschaften dieser Farbstoffe, sowie derjenigen, welche sich von Tribromanthracen (Schmelzp. 160°), Tetrabromanthracen (Schmelzp. 254°), Dibromanthracentetrabromid (Schmelzp. 170 bis 180°), β-Dibromanthrachinon (Schmelzp. 265°) und Anthranol herleiten [8]), sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 65182 vom 5. October 1890; Zus. zu Nr. 64418; Engl. Pat. Nr. 18729, 1890; Franz. Pat. 4. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **164**, 109. — [3]) D. R.-P. Nr. 65375 vom 23. März 1891; 2. Zus. zu Nr. 64418; A. Pat. Nr. 503295; Engl. Pat. Nr. 13677, 1891; Franz. Pat. 7. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 65453 vom 22. October 1891; 3. Zus. zu Nr. 64418 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 81742 vom 11. Januar 1895; Zus. zu Nr. 75490 (Höchst). — [6]) D. R.-P. Nr. 69388 vom 20. Januar 1892; 5. Zus. zu Nr. 64418 (Bayer). — [7]) D. R.-P. Nr. 68775 vom 27. November 1890; 4. Zus. zu Nr. 64418; Engl. Pat. Nr. 1883, 1891; Franz. Pat. 5. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [8]) D. R.-P. Nr. 69835 vom 26. Februar 1891; 6. Zus. zu Nr. 64418; Engl. Pat. Nr. 4871, 1891; Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer).

	I. Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64 418	II. Farbstoff aus Dichloranthracen und Schwefelsäureanhydrid	III. Farbstoff aus Dibromanthracen und Schwefelsäureanhydrid
In Sodalösung	mit bläulichrother Farbe löslich	mit violettrother Farbe löslich	mit violetter Farbe löslich
Lösung in Ammoniak	blauroth, wird an der Luft blauer	violettroth, wird an der Luft blauer	violett, wird an der Luft blauer
Lösung in Natronlauge	violett, an der Luft Abscheidung eines blauen Niederschlages	rothviolett, an der Luft Abscheidung eines blauvioletten Niederschlages	violett, an der Luft Abscheidung eines blauen Niederschlages
Lösung in reiner concentrirter Schwefelsäure	violett, in dünnen Schichten blauer; stark rothe Fluorescenz, charakteristisches, scharfes Absorptionsspectrum	violett, stark rothe Fluorescenz, Spectrum genau wie das von I.	blauroth, schwächere rothe Fluorescenz, Spectrum wie das von I., nur schwächer
Färbung auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle	violett	rothviolett	violett
Färbung auf mit Chrom vorgebeizter Wolle	blau	violettblau	blau

Farbstoff aus:	Lösung in Natronlauge	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Färbung auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle	Färbung auf mit Chrom vorgebeizter Wolle
Tribromanthracen	blauviolett	violett, keine Fluorescenz	violett	blau
Tetrabromanthracen	violettblau	violettblau, keine Fluorescenz	violett	blau
Dibromanthracentetrabromid	schmutzigviolettblau	violettblau, keine Fluorescenz	violett	blau
β-Dibromanthrachinon	violettblau	blauviolett, keine Fluorescenz	violett	blau
Anthranol	schmutzigviolett	mißfarbig violett, rothe Fluorescenz	violett	blau

Ersetzt man in obigem Beispiel das Alizarin durch Flavopurpurin oder Anthrapurpurin oder durch die entsprechenden Bordeaux [1]) oder deren Sulfosäuren [2]), so gelangt man zu neuen, vom Hexaoxyanthrachinon verschiedenen Producten.

Der Farbstoff aus Flavopurpurin (bezw. aus Flavopurpurinbordeaux) löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter, in Sodalösung mit fuchsinrother Farbe. Versetzt man letztere mit Natronlauge, so wird die Farbe wenig verändert, an der Luft findet Abscheidung eines blauen Niederschlages statt.

Das Anthrapurpurinderivat giebt in concentrirter Schwefelsäure eine rothviolette, in Sodalösung eine kirschrothe Lösung; auf Zusatz von Natronlauge wird die letztere violett und scheidet an der Luft einen blauen Niederschlag ab [3]).

Das aus symmetrischer Dioxybenzoësäure und Gallussäure entstehende Pentaoxyanthrachinon [4]) giebt beim Behandeln mit Oleum von 80 Proc. Anhydridgehalt bei 30° während ca. 12 Stunden einen sehr unbeständigen beizenfärbenden Schwefelsäureäther, aus welchem in bekannter Weise der Farbstoff selbst erhalten wird [5]).

---

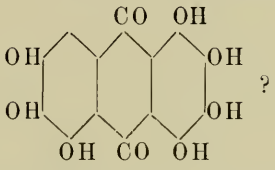
[1]) D. R.-P. Nr. 60855. — [2]) D. R.-P. Nr. 63692. — [3]) D. R.-P. Nr. 64418. — [4]) Berl. Ber. 19, 751. — [5]) D. R.-P. Nr. 69013 vom 8. November 1891; 6. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 21717, 1891; Franz. Pat. 8. Zus. zu Nr. 206564.

Oxyflavopurpurin und Oxyanthrapurpurin (Hexaoxyanthrachinon), Verbindungen, welche durch gemäßigte Oxydation von Flavo- oder Anthrapurpurin in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oder Schwefelsäure entstehen (s. S. 55), können durch Behandlung mit Oleum in beizenfärbende Schwefelsäureäther neuer Oxyanthrachinone übergeführt werden, aus denen nach bekanntem Verfahren die entsprechenden „Bordeaux" zu erhalten sind [1]).

Oxyflavopurpurinbordeaux löst sich in Eisessig mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe und grüner Fluorescenz; die Lösung mit Ammoniak ist kirschroth, in Natronlauge violettroth. Thonerdebeizen werden blauroth, Chrombeizen violettroth angefärbt.

Oxyanthrapurpurinbordeaux ist dem vorigen ähnlich, mit dem Unterschied, daß die Farbe der Lösungen sowohl, als die damit erzielten Färbungen blauer sind, als die mit Oxyflavopurpurin erhaltenen.

Aus Rufigallussäure entsteht ein Heptaoxyanthrachinon [2]):



Die Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinon und seine Derivate durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei höherer Temperatur ist von beschränkter Anwendung, weil bei der hohen Temperatur sich bereits zerstörende Wirkung geltend macht. Das Versagen der Reaction ist in vielen Fällen darauf zurückzuführen, daß die concentrirte Schwefelsäure erst bei solchen Temperaturen hydroxylirend wirkt, bei welchen auch gleichzeitig schon Zersetzung eintritt. Diese Methode ist einer viel größeren Ausdehnung fähig, wenn sie in Gegenwart von Borsäure ausgeführt wird. Die letztere wirkt in der Weise, daß sie die bereits vorhandenen, sowie die neu entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterifirt und daher die Farbstoffe gegen die bei den erforderlichen hohen Temperaturen schon stark in Action tretende zerstörende Wirkung der Schwefelsäure schützt, denn die sich bildenden Borsäureester sind auch bei noch wesentlich höheren Temperaturen beständig.

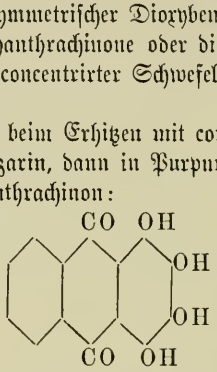
So kann das oben beschriebene Hexaoxyanthrachinon durch Erhitzen des Anthrachrysons mit concentrirter Schwefelsäure allein auf höhere Temperatur nicht in zufriedenstellender Weise dargestellt werden; giebt man jedoch Borsäure hinzu, so läßt es sich glatt in den Farbstoff überführen [3]).

Mit gleichem Erfolge lassen sich auch anstatt Anthrachrysons andere Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinone, welche die Hydroxylgruppen auf beide Benzolkerne

[1]) D. R.-P. Nr. 67061 vom 8. November 1890; 4. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 18729, 1890; Franz. Pat. 4. Zus. zu Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 62531 vom 26. Juli 1890; Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 12715, 1890; Franz. Pat. Zus. zu Nr. 206564. — [3]) D. R.-P. Nr. 81481 vom 19. December 1893 (Bayer).

vertheilt enthalten, wie Anthrarufin, Oxychrysazin, Anthraflavinsäure (oder das directe Condensationsproduct von m-Oxybenzoësäure, das zum großen Theil aus Anthraflavinsäure besteht), ferner die beiden Trioxyanthrachinone, welche durch Condensation von einem Molecül m-Oxybenzoësäure mit einem Molecül symmetrischer Dioxybenzoësäure sich bilden, sowie die Sulfosäuren dieser Oxyanthrachinone oder die ihnen zu Grunde liegenden Oxybenzoësäuren mit concentrirter Schwefelsäure und Borsäure in Farbstoffe überführen [1]).

Anthrachinon geht beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Borsäure zunächst in Chinizarin, dann in Purpurin über [2]); Anthragallol giebt das gleiche Tetraoxyanthrachinon:



das auch aus Amidopurpurin (durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch die OH-Gruppe) erhalten werden kann und thonerdegebeizte Baumwolle in Bordeauxtönen färbt [3]); aus Rufigallussäure entsteht ein in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliches Product. Die beiden letzten Processe verlaufen bei etwas niedriger Temperatur und in etwas kürzerer Zeit, wenn man der Schmelze Salpetersäure, salpetrige Säure oder deren Salze zuführt.

Außer dem bereits erwähnten „Alizarinbordeaux B" kommen noch andere, ihm verwandte Verbindungen als Alizarinbordeaux „G", „BD", „GG", „GD" „GDD" in den Handel, die vorzugsweise in Form ihrer Chromlacke in der Wollfärberei Anwendung finden.

Bromalizarinbordeaux. Behandelt man an Stelle von Alizarin dessen Bromsubstitutionsproducte, z. B. Monobromalizarin, mit Schwefelsäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 60855, so entsteht Bromalizarinbordeaux, ein Körper, der dem Alizarinbordeaux sehr ähnlich ist und thonerdegebeizte Wolle bordeauxroth, chromgebeizte violettblau anfärbt [4]).

Beim Erhitzen von Dibromanthrachryson [5]) mit concentrirter Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bildet sich ein neuer Farbstoff, der chromirte Wolle intensiv blau färbt. Es werden hierbei, unter Eliminirung von einem Atom Brom als Bromwasserstoff, weitere Hydroxylgruppen in das Dibromanthrachryson eingeführt [6]).

α-Nitroalizarinbordeaux kann durch Nitriren des Arsensäureesters in schwefelsaurer Lösung erhalten werden [7]). Es löst sich in Sodalösung

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81959 vom 24. December 1893; 1. Zus. zu Nr. 81481 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 81960 vom 28. December 1893; 2. Zus. zu Nr. 81481 (Bayer). — [3]) D. R.-P. Nr. 86968 vom 7. Juli 1895; 5. Zus. zu Nr. 81481 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 81965 vom 18. August 1894; 7. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 78642. — [6]) D. R.-P. Nr. 81962 vom 14. August 1894; 4. Zus. zu Nr. 81481. — [7]) D. R.-P. Nr. 74598 vom 31. Januar 1893 (Bayer).

mit rothvioletter, in Ammoniak mit violetter, in Natronlauge mit blauvioletter und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt mit Thonerdebeizen bordeauxroth und auf Chrombeizen violett.

β-Nitroalizarinbordeaux wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Borsäureester des Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lösung gebildet [1]).

Läßt man auf Alizarinbordeaux, am besten in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Eisessig, Salpetersäure einwirken, so entsteht ein Nitroderivat, das sich von der Mutterfubstanz genau so unterscheidet, wie das β-Nitroalizarin vom Alizarin. Es färbt Thonerdebeizen ziegelroth an und geht durch Reductionsmittel in ein Amidoderivat über [2]).

Alizarinbordeauxsulfosäure [3]). 10 kg trockenes Alizarinbordeaux werden mit 40 kg Oleum von 20 Proc. SO_3-Gehalt so lange auf 100 bis 120° erhitzt, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Durch Eingießen in 500 Liter Wasser und Aussalzen wird die Sulfosäure abgeschieden. Sie ist in Wasser leicht löslich; ihre Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge blau gefärbt. Die mit derselben auf gebeizter Wolle erzeugten Färbungen sind blauer und klarer, als die entsprechenden, mit Alizarinbordeaux hervorgebrachten.

Anstatt vom Alizarinbordeaux auszugehen, kann man auch direct das nach D. R.-P. Nr. 60855 erhaltene Reactionsgemisch mit der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100 bis 120° bis zur Wasserlöslichkeit erhitzen. Man gießt alsdann die Schmelze in Wasser, kocht auf zur Zersetzung des gebildeten Schwefelsäureäthers der Alizarinbordeauxsulfosäure und salzt dieselbe nach dem Erkalten am besten mit Chlorkalium aus.

Unter analogen Bedingungen liefern Purpurin-, Anthrapurpurin- und Flavopurpurin-Bordeaux Farbstoffe, die sich gegenüber den Bordeaux durch ihre Wasserlöslichkeit und den blaueren Ton der damit erzeugten Färbungen auszeichnen.

Nach einer anderen Darstellungsart behandelt man die Sulfosäuren des Alizarins, Purpurins, Flavo- und Anthrapurpurins mit rauchender Schwefelsäure und verseift die entstandenen Schwefelsäureäther der entsprechenden Bordeauxsulfosäuren.

Die Sulfosäuren der Alizarinbordeaux entstehen ebenfalls, wenn die letzteren in alkalischer Lösung bei Gegenwart eines Salzes der schwefligen Säure mit Salzen der Ueberschwefelsäure behandelt werden [4]).

Die Bordeauxsulfosäuren gehen beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren oder Schwefelsäure von 60° B. auf 180 bis 200° in die entsprechenden Bordeaux über.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 74562 vom 31. Januar 1893 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 58460 vom 10. Juni 1890 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 8725, 1890; Franz. Pat. Zus. zu Nr. 206564; Rob. E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43 (N. F.), 241 (1891). — [3]) D. R.-P. Nr. 63692 vom 26. Juli 1890; 2. Zus. zu Nr. 60855 (Bayer); Engl. Patent Nr. 12715, 1892; Franz. Pat. Zus. zu Nr. 206564. — [4]) D. R.-P. Nr. 82346.

Alizarincyanine.

Behandelt man Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln, z. B. Braunstein, Arsensäure [1]), d. h. wendet man auf Alizarinbordeaux diejenige Reaction an, welche zur Darstellung von Purpurin aus Alizarin dient, und zersetzt das zunächst gebildete Product durch Erhitzen mit Wasser, so lassen sich je nach der Höhe der Temperatur und den angewendeten Mengenverhältnissen der Ingredientien verschiedene Körper erhalten, die zwei auf einander folgende Oxydationsstufen des Alizarinbordeaux darstellen und sich scharf durch das Absorptionsspectrum ihrer schwefelsauren Lösung unterscheiden. Einem jeden von ihnen entspricht ein sogenanntes Zwischenproduct [2]).

Bei gemäßigter Oxydation entsteht ein Pentaoxyanthrachinon (Alizarinpentacyanin, das auch durch analoge Behandlung von Anthrarufin erhältlich ist) [3]). Wird Pentacyanin weiter in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oder direct das Alizarinbordeaux energischer und bei etwas höherer Temperatur behandelt, so bildet sich ein Hexaoxyanthrachinon (Alizarinhexacyanin, das auch aus Isoanthraflavinsäure, Oxyanthrapurpurin oder Anthrapurpurin entsteht) [3]) und neben diesem ein isomeres Hexaoxyanthrachinon, das mit dem früher beschriebenen (D. R.-P. Nr. 64 418, S. 47) identisch und auch durch Oxydation von Anthraflavinsäure, Oxyflavopurpurin oder Flavopurpurin darzustellen ist [4]).

Pentaoxyanthrachinon (1, 2, 4, 5, 8), verschieden von demjenigen, welches durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Purpurin entsteht (D. R.-P. Nr. 60 855, S. 46), kann z. B. in folgender Art dargestellt werden [5]). 10 kg trockenes und gepulvertes Alizarinbordeaux werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und zu dieser Lösung unter beständigem, gutem Umrühren allmälig 12 kg fein gepulverter Braunstein 70 Proc. zugegeben. Unter Erwärmen geht die Farbe der schwefelsauren Lösung von Violett in Blau über; die Reaction ist beendet, wenn sich die Farbe dieser Lösung bei längerer Einwirkung, bezw. Erhitzen bis 100° nicht mehr ändert.

Man gießt das Reactionsgemisch in Wasser, kocht auf, filtrirt, wäscht aus, löst den Niederschlag in heißer, verdünnter Natronlauge, filtrirt die alkalische Lösung und fällt im Filtrat den Farbstoff mit Säure aus.

Dasselbe Pentaoxyanthrachinon entsteht aus Purpurin-Bordeaux durch die gleiche Reaction [6]).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 62018 vom 12. Juni 1890; Amer. Pat. Nr. 446892; Engl. Pat. Nr. 12715, 1890; Franz. Pat. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer); D. R.-P. Nr. 66153 vom 21. Februar 1891; 4. Zus. zum D. R.-P. Nr. 62018; Amer. Pat. Nr. 506265; Engl. Pat. Nr 4871, 1891; Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 62505. — [3]) D. R.-P. Nr. 69842 vom 23. Januar 1892; 8. Zus. zu Nr. 62018 (Bayer); Amer. Pat. Nr. 506265; Engl. Pat. Nr. 1157, 1892; Franz. Pat. Nr. 219069. — [4]) D. R.-P. Nr. 69842. — [5]) D. R.-P. Nr. 62018. — [6]) D. R.-P. Nr. 62506 vom 5. October 1890; 3. Zus. zu Nr. 62018.

Das neue Product, das unter der Bezeichnung Alizarincyanin R in den Handel kommt, löst sich in Eisessig mit prachtvoll gelbrother Farbe und moosgrüner Fluorescenz und krystallisirt daraus in langen, dunklen Nadeln mit grünem Reflex, welche Essigsäure enthalten und beim Liegen an der Luft ihren Glanz verlieren. Die Lösung in Alkohol ist etwas blauer und fluorescirt ebenfalls; der Farbstoff krystallisirt daraus in schwarzbraunen, stark glänzenden flachen Nadeln. Die Lösung in Alkalien ist blau mit einem Stich ins Violette, diejenige in concentrirter Schwefelsäure rein blau und zeigt prachtvoll rothe Fluorescenz.

Alizarincyanin R erzeugt auf Thonerdebeizen ein schönes Violett, auf Chrombeizen ein grünstichiges Blau.

Läßt man die Temperatur des Reactionsgemisches 30° C. nicht übersteigen und gießt dasselbe, nachdem eine mit concentrirter Schwefelsäure verdünnte Probe im durchfallenden Licht nicht mehr violett, sondern rein blau erscheint, auf Eis, so scheidet sich das Zwischenproduct in dunkelvioletten Flocken ab, die abfiltrirt und mit Eiswasser gewaschen werden können. Dieselben sind mit violetter Farbe in Wasser löslich; beim Kochen dieser Lösung für sich oder unter Zusatz von Säuren bildet sich Alizarincyanin. Die schwefelsaure Lösung des Zwischenproductes besitzt nicht die für das Alizarincyanin R charakteristische zinnoberrothe Fluorescenz. Thonerdegebeizte Wolle wird violett, chromgebeizte blau angefärbt.

Werden Flavopurpurinbordeaux und Anthrapurpurinbordeaux in ähnlicher Weise mit Braunstein oxydirt [1]), so entstehen auch hierbei zunächst Zwischenproducte, welche bei weiterer Behandlung in die Farbstoffe übergehen.

Anthrapurpurincyanin giebt auf Chrombeize grünstichigere Töne als Alizarincyanin und ähnlich verhält sich das Flavopurpurincyanin. Die Lösungen der beiden Farbstoffe in Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure sind blau gefärbt; die Schwefelsäurelösungen zeigen die für die Cyanine charakteristische rothe Fluorescenz.

Die Oxydation von Flavopurpurin, Anthrapurpurin, Oxyflavopurpurin und Oxyanthrapurpurin zu Alizarincyaninen vollzieht sich erheblich besser und glatter, wenn man die Arsensäureester dieser Farbstoffe anwendet [2]). Diese letzteren bilden sich, wenn man die Lösung der betreffenden Farbstoffe in concentrirter Schwefelsäure mit trockener Arsensäure bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Die Oxydation der an Arsensäure gebundenen Farbstoffe verläuft langsamer und stetiger als diejenige der freien Farbstoffe und ist daher auch besser zu leiten.

Die Darstellung von Oxyflavo- bezw. Oxyanthrapurpurin und ihre Ueberführung in die Cyanine kann zu einer einzigen Operation vereinigt werden [3]).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 62504 vom 26. Juli 1890; Zus. zu Nr. 62018; Engl. Pat. Nr. 12715, 1890; Franz. Pat. 2. Zus. zu Nr. 206564; siehe auch D. R.-P. Nr. 62505. — [2]) D. R.-P. Nr. 69933 vom 6. Febr. 1892; 9. Zus. zu Nr. 62018. — [3]) D. R.-P. Nr. 69842.

Die Oxydation der verschiedenen Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinone kann entweder bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur vorgenommen werden. Bei Anwendung von niedrigen Temperaturen ist es nothwendig, eine etwas größere Menge des Oxydationsmittels anzuwenden. Ferner ist es sehr vortheilhaft, die Reaction bei Gegenwart einer großen Menge (z. B. 30 bis 40 Theilen) concentrirter Schwefelsäure auszuführen. In allen Fällen ist es empfehlenswerth, den Gang der Reaction durch spectroskopische Untersuchung von aufgearbeiteten und in concentrirter Schwefelsäure gelösten Proben zu controliren und so den Endpunkt der Reaction festzustellen [1]).

Das oben erwähnte Alizarinhexacyanin läßt sich von seinen Isomeren durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, in welchem ersteres leichter löslich ist, oder durch Ueberführung in die Hexaacetylderivate und Behandeln dieser mit Aceton trennen. Einige charakteristische Eigenschaften desselben sind aus umstehender Zusammenstellung ersichtlich.

Die Bildung von Cyaninen kann auch mit Hülfe des bei der Elektrolyse gewisser Lösungsmittel frei werdenden Sauerstoffs erfolgen [2]). So geht Alizarinbordeaux, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, durch den elektrischen Strom am besten bei 20 bis 50° glatt in Alizarinpentacyanin und letzteres dann weiter in Hexaoxyanthrachinone über.

Anthrachinon, Alizarin, Purpurin und Flavopurpurin liefern hierbei Hexaoxyanthrachinon (des D. R.-P. Nr. 64418); Anthrapurpurin giebt Alizarinhexacyanin (des D. R.-P. Nr. 66153).

Während für die Oxydation des Alizarinbordeaux Schwefelsäure von 66° genügt, ist für die anderen eben genannten Verbindungen die Anwendung schwach rauchender Schwefelsäure zu empfehlen. Dabei tritt gleichzeitig Sulfirung ein. Durch Erhitzen der Sulfosäuren mit Schwefelsäure von 60° B. auf 150 bis 170° können die Sulfogruppen abgespalten und die entsprechenden Alizarincyanine erhalten werden.

Als weiteres Oxydationsmittel, das allgemeinerer Anwendung als Braunstein und Arsensäure fähig ist, erweist sich die Ueberchlorsäure [3]), deren Einwirkung auf Anthrachinon oder dessen Derivate der des mittels des elektrischen Stromes erzeugten Sauerstoffs äußerst ähnlich ist. Anthrachryson giebt als Hauptproduct Hexaoxyanthrachinon; Anthrachinon liefert neben anderem Chinizarin, das jedoch bald weiter hydroxylirt wird. Als Endproduct entsteht Hexaoxyanthrachinonsulfosäure, die in bekannter Weise weiter zu verarbeiten ist. Alizarin geht in Hexaoxyanthrachinon über.

Anthrachinon und Derivate (auch Sulfosäuren) derselben, die schon OH-Gruppen im Molecül enthalten, lassen sich auch durch Einwirkung von Persulfaten in schwefelsaurer Lösung hydroxyliren. Die hydroxylreicheren Verbindungen bilden sich dabei immer in Form ihrer Schwefelsäureester, die sich durch Erhitzen mit mäßig concentrirter Schwefelsäure in die Polyoxyanthra-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 69842. — [2]) D. R.-P. Nr. 74353 vom 19. Juni 1892; 12. Zus. zu Nr. 62018. — [3]) D. R.-P. Nr. 86969 vom 21. Juli 1895; 13. Zus. zu Nr. 62018 (Bayer).

	Alizarinpentacyanin	Alizarinhexacyanin	Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64418
Farbe der Lösung in reiner concentrirter Schwefelsäure:	in dicken Schichten violett, in dünnen grünlichblau; rothe Fluorescenz	blau; fast keine Fluorescenz	in dicken Schichten blauroth, in dünnen blauviolett
Absorptionsspectrum der Lösung in reiner concentrirter Schwefelsäure:	starke Linie im Gelbroth, schwächere bei der D-Linie des Sonnenspectrums	starkes Absorptionsband im Roth; starke Linie unmittelbar rechts (d. h. auf der grünen Seite) von D; bei längerem Stehen der Lösung wird ersteres stärker, letztere schwächer	starke Linie links neben D (d. h. im Orange), schwächere im Gelbgrün
Verdünnte Lösung in schwach rauchender Schwefelsäure:	blaue Lösung; das Spectrum ist wenig verschieden von dem der Lösung in concentrirter Schwefelsäure	grünblaue Lösung; das Spectrum ist sehr verschieden von dem der Lösung in concentrirter Schwefelsäure	violettblaue Lösung; das Spectrum ist sehr verschieden von dem der Lösung in concentrirter Schwefelsäure
Farbe der Lösung in einer wässerigen Auflösung von Soda:	violettroth	violettblau	bei Anwendung von wenig Soda: lebhaft bläulichroth; auf Zusatz von mehr Soda fällt ein rothbraunes Natronsalz aus
Farbe der Lösung in Ammoniakflüssigkeit:	violett	violett; wird an der Luft grünlichblau	bläulichroth; wird an der Luft violett
Verhalten gegen Natronlauge:	blaue Lösung; an der Luft scheidet sich durch Oxydation ein violetter Niederschlag ab.	grünlichblaue Lösung; an der Luft scheidet sich durch Oxydation ein violetter Niederschlag ab	violette Lösung, wird bei Berührung mit der Luft durch Oxydation blau unter Abscheidung eines blauen Niederschlages.

chinone umwandeln lassen. Je nach Säureconcentration und Temperatur erhält man niedrig oder höher hydroxylirte Producte, wie folgende Tabelle zeigt [1]).

Ausgangsmaterialien	Arbeitsbedingungen			
	Schwefelsäure von 66° B. und etwa 2 Theile Persulfat	in schwach rauchender Schwefelsäure		
		bei 20 bis 50° mit 1 bis 2 Th. Persulfat	bei 80 bis 150°	
			mit 2 Theilen Persulfat	mit 4 u. mehr Theilen Persulfat
Anthrachinon	Monooxyanthrachinon	theilweise Einwirkung unter Cyaninbildung	theilweise Einwirkung unter Cyaninbildung	Cyanin
Alizarin	ohne wesentliche Einwirkung	Purpurin	violetter Farbstoff	Cyanin
Anthrapurpurin	Oxyanthrapurpurin	Oxyanthrapurpurin	violetter Farbstoff	Cyanin
Flavopurpurin	Oxyflavopurpurin	Oxyflavopurpurin	violetter Farbstoff	Cyanin
Anthrachryson	—	—	—	Cyanin

Ließe sich die Bildung des Monooxyanthrachinons zu einem technischen Verfahren ausarbeiten, so wäre damit ein Weg angebahnt, um vom Anthrachinon zum Alizarin (Blaustichalizarin) ohne Nebenproducte (Flavo- und Anthrapurpurin, s. S. 50) zu gelangen, denn Monooxyanthrachinon liefert beim Verschmelzen mit Aetzalkalien und Oxydationsmitteln bekanntlich Alizarin.

Alizarincyanin R des Handels bildet eine dunkelbraune Paste, die in Wasser unlöslich, dagegen in schwacher Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung den Farbstoff als dunkelblauen Niederschlag. Auf Chrombeize entstehen Lacke, welche denen des Alizarinblaus sehr ähnlich sind. Der Farbstoff eignet sich namentlich zum Färben von Wolle in Verbindung mit Chrombeizen zur Erzeugung sehr echter Färbungen und läßt sich auch auf Seide und Baumwolle mit Chrom- oder Thonerdebeizen verwenden.

Neben „Alizarincyanin R“ bringen die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. noch mehrere andere Alizarincyaninmarken in den Handel, die ähnlicher Anwendung fähig sind (s. S. 84).

[1]) L. Wacker, Journ. f. prakt. Chem. **54** (N. F.), 38.

Alizarincyaninsulfosäuren. Die Cyanine von Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin lassen sich durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren überführen, die sich in Wasser leichter lösen als die Ausgangsproducte und deshalb als wasserlösliche Wollfarbstoffe zu gebrauchen sind. Zu deren Darstellung werden z. B. 10 kg trockenes Alizarincyanin R mit 35 kg rauchender Schwefelsäure auf 100 bis 120° erwärmt, bis eine Probe des Reactionsgemisches in Wasser klar löslich ist. Durch Eingießen in Wasser, Aussalzen, Filtriren, Pressen und Trocknen kann der neue Farbstoff gewonnen werden.

Die Cyaninsulfosäuren lösen sich in Wasser mit prächtig rother, in Natronlauge mit blauer Farbe. Auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle erzeugen sie ein sehr schönes Violett, auf chromirter Wolle ein ebenso schönes Blau [1]).

Aehnliche blaue Farbstoffe erhält man durch Sulfiren von Alizarinpentacyanin und Alizarinhexacyanin des D. R.-P. Nr. 66153 und von Hexaoxyanthrachinon des D. R.-P. Nr. 64418 [2]).

Die Sulfosäure des Alizarinpentacyanins löst sich in Wasser mit gelblichrother, in Natronlauge mit violettblauer Farbe. Thonerdegebeizte Wolle wird violett, chromgebeizte blau gefärbt.

Die Sulfosäure des Alizarinhexacyanins giebt in Wasser eine blaurothe, in Natronlauge eine grünblaue Lösung und färbt auf Thonerdebeizen blau, auf Chrombeizen grünblau.

Die Sulfosäure des Hexaoxyanthrachinons stellt ein dunkles Pulver dar, welches sich in Wasser mit rother, in Natronlauge mit violetter Farbe auflöst. Mit Thonerdesalzen bilden sich violette, mit Chromverbindungen blaue Lacke.

Statt die niedrig hydroxylirten Oxyanthrachinone erst durch Oxydation in höher hydroxylirte überzuführen und diese dann zu sulfiren, kann man auch umgekehrt die niedrig hydroxylirten Oxyanthrachinone erst sulfiren und dann oxydiren.

Als niedrig hydroxylirte Oxyanthrachinone kommen zu diesem Zwecke in Betracht:

Alizarinbordeaux für Alizarinpentacyanin; Oxyflavopurpurin und Flavopurpurin als Ausgangsproducte für die Gewinnung von Hexaoxyanthrachinon; Alizarinpentacyanin, Oxyanthrapurpurin und Anthrapurpurin für die Bereitung des Alizarinhexacyanins.

Die Sulfosäuren dieser Farbstoffe brauchen nicht in fester Form isolirt zu werden, denn man kann direct die fertige Schmelze nach geeigneter Verdünnung mit concentrirter Schwefelsäure verwenden.

Oxydirt man bei niedriger Temperatur, so finden sich die Farbstoffe im Reactionsgemisch in Form ihrer Chinone, also als Oxyanthradichinonsulfosäuren (s. S. 70). Diese letzteren sind sehr unbeständig; schon beim Stehen ihrer wässerigen Lösung, momentan beim Behandeln mit Reductionsmitteln

[1]) D. R.-P. Nr. 62505 vom 14. September 1890; 2. Zus. zu Nr. 62018 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 17712, 1890; Franz. Pat. 3. Zus. zu Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 69934 vom 28. Februar 1892; 10. Zus. zu Nr. 62018; Engl. Pat. Nr. 12580, 1892; Franz. Pat. Nr. 221233.

(z. B. Natriumbisulfit) gehen sie in ihre Hydrochinone, d. h. in die entsprechenden Oxyanthrachinonsulfosäuren, über.

Durch Oxydation von Oxyanthrachinonsulfosäuren[1]) mit Persulfat entstehen Farbstoffe, die in folgender Tabelle charakterisirt sind.

Farbstoff aus	Lösung in:					
	Wasser	Schwefelsäure 66° B.	Oleum 20 Proc.	Soda	Natronlauge	Ammoniak
Alizarinsulfosäure u. $1^1/_2$ bis 2 Theilen Persulfat	gelbroth	gelbroth	blaustichigroth	roth; durch Ueberschuß Fällung	rothviolett	violettroth
Flavopurpurinsulfosäure u. 2 bis 3 Thln. Persulfat	roth	violett	violett bis blau	roth; Bildung eines schwer löslichen Salzes	roth, schwer lösliches Salz	roth, schwer lösliches Salz
Anthrapurpurinsulfosäure u. 2 bis 3 Thln. Persulfat	roth	rothviolett	blauviolett	rothviolett	blauviolett	violett
Anthrachrysonsulfosäure u. 2. bis 4 Thln. Persulfat	schwer löslich mit rother Farbe	violett	blau	schwer löslich, rothes Salz	schwer löslich, blauviolettes Salz	rothviolett, beim Erwärmen blaue Lösung

Anthracenblau.

Im Handel finden sich verschiedene Marken Anthracenblau, welche neben anderen Verbindungen Penta- und namentlich Hexaoxyanthrachinone zu enthalten scheinen und vorzugsweise aus Dinitroanthrachinon dargestellt werden.

Die Beobachtung, daß Dinitroanthrachinon beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in gefärbte Producte übergeht, ist schon alt. Bereits 1870 fanden Gräbe und Liebermann[2]), daß Anthrachinon, mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt, einen rothen Farbstoff liefert. Es bildet sich dabei zunächst Isobinitroanthrachinon, das beim Erhitzen in Schwefelsäure (mit oder ohne Zink) in den Farbstoff übergeht.

Nach einem bald nach seinem Erscheinen erloschenen Patent[3]) entstehen Farbstoffe, welche gebeizte Stoffe roth, violett oder blau anfärben, durch Sulfiren der Amidoverbindungen des Anthrachinons, sowie der ursprünglichen Nitrokörper mit rauchender Schwefelsäure. Diese Farbstoffe sind an sich werthlos; behandelt man sie aber mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 130° (nach

[1]) L. Wacker, Journ. f. prakt. Chem. **54**, N. F., 88. — [2]) Berl. Ber. **3**, 905 (1870). — [3]) D. R.-P. Nr. 6526 vom 16. Juli 1878 (Przibram), erloschen December 1879; Engl. Pat. Nr. 2177, 1878; Liffschütz, Berl. Ber. **17**, 891.

D. R.-P. Nr. 46654), so verwandeln sie sich in Farbstoffe, welche chromgebeizte Wolle in rein blauen, indigoähnlichen und äußerst echten Nüancen färben [1]).

Nach den Angaben des Patentes erhitzt man reines Di-o-nitroanthrachinon mit der fünf- bis zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt während drei Stunden auf 100 bis 130° und scheidet den gebildeten Farbstoff durch Eingießen des Reactionsproductes in Wasser und Zusatz von Kochsalz ab. Durch Trocknen wird er als ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver erhalten, welches sich in Wasser mit schmutzigrother, in Sodalösung mit schmutzigblauvioletter und in Natronlauge mit schmutziggrünblauer Farbe auflöst.

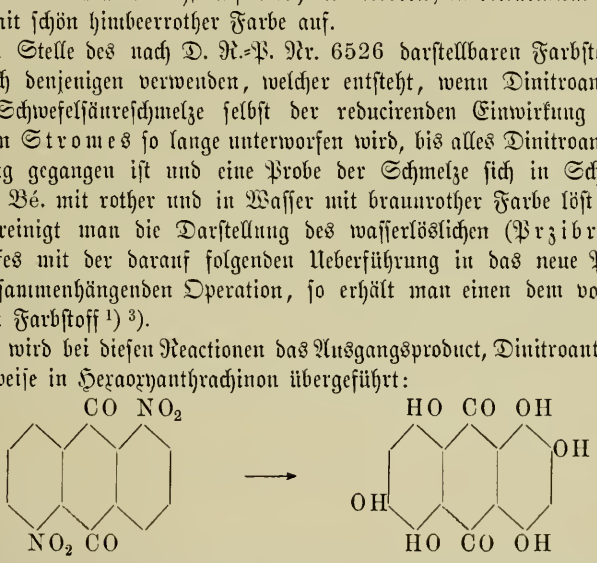
Der trockene Farbstoff wird sodann in die zehnfache Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und so lange auf 130° erhitzt, bis das entstandene Product in Wasser unlöslich geworden ist. Man gießt darauf die Schmelze in Wasser, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus.

Der so erhaltene Farbstoff bildet in trockener Form ein dunkles, metallglänzendes Pulver, welches sich in Alkohol und in Eisessig mit rother Farbe und gelber Fluorescenz, in Natronlauge mit blauer, in Schwefelsäure von 66° B. mit violettblauer Farbe und starker braunrother Fluorescenz auflöst. Aus Eisessig kann er in Nadeln krystallisirt erhalten werden; in erwärmtem Anilin löst er sich mit schön himbeerrother Farbe auf.

An Stelle des nach D. R.-P. Nr. 6526 darstellbaren Farbstoffes kann man auch denjenigen verwenden, welcher entsteht, wenn Dinitroanthrachinon in der Schwefelsäureschmelze selbst der reducirenden Einwirkung des elektrischen Stromes so lange unterworfen wird, bis alles Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist und eine Probe der Schmelze sich in Schwefelsäure von 66° Bé. mit rother und in Wasser mit braunrother Farbe löst [2]).

Vereinigt man die Darstellung des wasserlöslichen (Przibram'schen) Farbstoffes mit der darauf folgenden Ueberführung in das neue Product zu einer zusammenhängenden Operation, so erhält man einen dem vorigen sehr ähnlichen Farbstoff [1]) [3]).

Es wird bei diesen Reactionen das Ausgangsproduct, Dinitroanthrachinon, vorzugsweise in Hexaoxyanthrachinon übergeführt:



Einen grünblauen, beizenfärbenden Farbstoff erhält man [3]), wenn schwächeres Oleum bei höherer Temperatur angewendet wird und der dabei

[1]) D. R.-P. Nr. 67102 vom 5. November 1891; A. Pat. Nr. 500917, Nr. 502603; Engl. Pat. Nr. 19588, Nr. 19599, 1891 (Badische Anilin- und Sodafabrik). — [2]) P. A. B. Nr. 19753 vom 16. September 1896 (Badische Anilin- und Sodafabrik. — [3]) D. R.-P. Nr. 71435 vom 2. Januar 1892; Zus. zu Nr. 67102; Engl. Pat. Nr. 13147, 1892 (dieselbe); s. auch D. R.-P. Nr. 88083 (dieselbe).

entstehende wasserlösliche Farbstoff mit concentrirter Schwefelsäure auf 130° bis zur Wasserunlöslichkeit erhitzt wird.

An Stelle des reinen Di-o-nitroanthrachinons kann auch das rohe angewendet werden, wie man es durch Nitriren von Anthrachinon z. B. mit Salpeterschwefelsäure erhält und das aus einem Gemisch von Di-o-nitroanthrachinon, α-Dinitroanthrachinon und δ-Dinitroanthrachinon besteht [1]).

Unterwirft man α-Dinitroanthrachinon oder δ-Dinitroanthrachinon dem geschilderten Verfahren, so entstehen neue Farbstoffe, die unter sich, wie von den aus dem Di-o-nitroanthrachinon darstellbaren verschieden sind [1]).

Die Farbstoffe gewinnen an Reinheit und an Werth, wenn die Dinitroanthrachinone (Di-o-nitroanthrachinon, α- und δ-Dinitroanthrachinon bezw. rohes Dinitroanthrachinon) durch Behandeln mit Zinnsalz in alkalischer oder saurer Lösung, oder durch Schwefelammonium, Schwefelnatrium u. s. w. [2]) oder durch reducirende Wirkung des electrischen Stromes [3]) in partielle Reductionsproducte übergeführt und diese mit rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden bei 130° bis zum Eintritt der Wasserlöslichkeit erhitzt werden. Die Reduction soll sich nicht bis zum wirklichen Diamidoproduct erstrecken, weil man dadurch nur zu minderwerthigen Farbstoffen gelangen würde; zweckmäßig verwendet man daher nur eine etwa 3 bis 6 Atomen Wasserstoff entsprechende Menge des Reductionsmittels, wodurch ein Gemisch von unverändertem Dinitroanthrachinon, Diamidoanthrachinon und anderen sehr schwer isolirbaren Verbindungen [wahrscheinlich Nitroamidoanthrachinon [4]) oder Hydroxylaminverbindungen] entsteht, welches zur Farbstoffdarstellung direct und zwar in höherem Maße geeignet ist, als die einzelnen Bestandtheile für sich allein.

Die Reduction kann auch in der Schwefelsäureschmelze selbst durch Zugabe eines geeigneten Reductionsmittels, wie Zink, Zinn, Eisen, Kohle u. s. w. (ähnlich wie für die Darstellung von Naphtazarin), bewirkt werden.

Eine weitere Neuerung zur Ueberführung der wasserlöslichen Farbstoffe in die in Wasser relativ unlöslichen blauen Farbstoffe besteht im Ersatz der concentrirten Schwefelsäure durch andere, die SO_3H-Gruppe abspaltende Körper, wie concentrirte Salzsäure, Schwefelsäure von 50° B., concentrirte Phosphorsäure, sowie auch Wasser allein [5]).

Durch Behandeln von Dinitroanthrachinon mit hochprocentiger Schwefelsäure von 70 bis 100 Proc. SO_3-Gehalt bei einer 40° nicht wesentlich über-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 72685 vom 5. Juni 1892; 2. Zus. zu Nr. 67102; A. Pat. Nr. 519229 (Bohn); Engl. Pat. Nr. 19588 u. Nr. 19589, 1891 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [2]) D. R.-P. Nr. 76262 vom 9. Juni 1892; 3. Zus. zu Nr. 67102; Engl. Pat. Nr. 13029, 1892; D. R.-P. Nr. 87729 vom 9. Juni 1892 (dieselbe). — [3]) P. A. B. Nr. 19754 vom 16. September 1896 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [4]) Amidonitroanthrachinon bildet sich auch durch Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit wässerigen Bisulfitverbindungen unter Druck (D. R.-P. Nr. 78772 vom 13. März 1894, Höchst). — [5]) D. R.-P. Nr. 76941 vom 14. Juni 1892; 4. Zus. zu Nr. 67102; D. R.-P. Nr. 88083 vom 14. April 1893; 5. Zus. zu Nr. 67102 u. 4. Zus. zu Nr. 76941.

steigenden Temperatur entstehen zunächst Zwischenproducte, die anscheinend den Charakter von Schwefelsäureestern besitzen und entweder ohne Weiteres als Farbstoffe verwendbar sind oder durch weitere Verarbeitung, z. B. durch Behandlung mit Alkali und darauf mit Säure in wässeriger Lösung bei Siedehitze [1]) u. s. w., oder mit concentrirtem Ammoniak bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur [2]) Farbstoffe liefern. Die erhaltenen Producte färben chromgebeizte Wolle in blauen Tönen an.

Analoge Farbstoffe werden erhalten, wenn Di-o-nitroanthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure erhitzt wird [3]). Es entsteht dabei ein Product, welches ähnlich färbt wie Alizarincyanin R und zum großen Theil aus Hexaanthrachinon (des D. R.-P. Nr. 64418) nebst geringen Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz besteht, welche die größte Aehnlichkeit mit dem durch Einwirkung von Ammoniak auf Hexaoxyanthrachinon sich bildenden Körper besitzt. Die Borsäure wirkt wahrscheinlich in dem Sinne, daß sie die im Laufe der Reaction entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterificirt. Diese Borsäureester sind sehr beständig und die Polyoxyanthrachinone und ihre Amidoderivate werden in dieser esterificirten Form vor zerstörenden Eingriffen der anwesenden Agentien (Schwefelsäure, Sauerstoff der NO_2-Gruppen) geschützt.

Sodann bewirkt die Anwesenheit der Borsäure einen chemisch wesentlich anderen Verlauf der Reaction (vergl. Nitrirung der Borsäureester und der Arsensäureester des Alizarins, S. 35, 37), eine Thatsache, für die bis jetzt eine Erklärung fehlt.

Zur Farbstoffdarstellung können statt des Di-o-nitroanthrachinons dessen Isomere, ferner Mononitroanthrachinon [4]), sowie auch das rohe, durch energische Nitrirung von Anthrachinon oder von Anthracen erhaltene Gemisch von Nitroanthrachinonen oder deren Sulfosäuren angewendet werden. Es ist nicht nothwendig, die Nitroanthrachinone zu isoliren; man kann das durch Nitrirung von Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung entstehende Reactionsgemisch direct mit Borsäure bis zur Farbstoffbildung erhitzen. Die aus Mononitroanthrachinon sich bildenden Producte färben Beizen in erheblich rötheren Nüancen an, als die aus Dinitroverbindungen.

An Ersatz der Mono- und Dinitroanthrachinone können zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe auch benutzt werden [5]):

Nitroamidoanthrachinonderivate (aus Dinitroanthrachinon durch vorsichtiges Erhitzen mit Ammoniak oder durch Reduction von Dinitroanthrachinon), Nitrooxyanthrachinonderivate (Dinitro-, Tetranitroanthrachryson, Nitroderivate des Anthrarufins und des Methylanthrachinons), Amidoanthrachinonderivate, Amidooxyanthrachinonderivate und die Sulfosäuren dieser Körper, z. B. Dinitroanthrachrysonsulfosäure.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 89144 vom 5. August 1892 (Badische Anilin- und Sodafabrik). — [2]) P. A. B. Nr. 13613 vom 18. August 1892 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [3]) D. R.-P. Nr. 79768 vom 20. Juli 1893 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 81244 vom 10. December 1893; Zus. zu Nr. 79768 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 83055 vom 28. December 1893; 3. Zus. zu Nr. 79768 (Bayer).

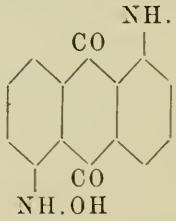
Bei Anwendung von Schwefelsäure von 60 bis 66° B. werden im allgemeinen Farbstoffe von rötherer Nüance erhalten, als bei Anwendung stärkerer Säure (Monohydrat oder rauchende Schwefelsäure).

Farbstoffe von erheblich grünerer Nüance entstehen, wenn man Dinitroanthrachinon mit Schwefelsäure und Borsäure unter Zusatz von aromatischen Aminen, wie Anilin, o- und p-Toluidin oder deren Salzen, erhitzt [1]). Die Wirkungsweise dieser Amine ist noch nicht vollständig aufgeklärt; wahrscheinlich reagiren sie nicht bloß als Reductionsmittel, sondern greifen in den Anthrachinonkern selbst ein. Ohne Borsäure entstehen unter sonst gleichen Umständen minderwerthige Producte.

Anstatt Anthrachinon mit Salpetersäure zu behandeln und die entstandenen Nitroproducte mit concentrirter Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure zu erhitzen, kann man die Salpetersäure durch salpetrige Säure, resp. ihre Salze, ersetzen [2]). Als Endproduct entsteht in diesem Falle namentlich Chinizarin. Verwendet man Substitutionsproducte des Anthrachinons, so bilden sich die entsprechenden Substitutionsproducte des Chinizarins, z. B. Chinizarinsulfosäuren aus Anthrachinonsulfosäuren, Chinizarincarbonsäure aus Anthrachinon-β-carbonsäure [3]); β-Oxyanthrachinon, in Monohydrat gelöst, giebt beim Erwärmen mit Borsäure und Natriumnitrit vorwiegend Chinizarin (neben Purpurin) [4]); aus 1.4-Dinitroanthrachinon bildet sich in glatter Weise α-Nitrochinizarin [5]).

Durch Behandeln von Dinitroanthrachinon mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge entsteht ein Nitrooxyanthrachinon in Form eines röthlichen Pulvers, das aus Alkohol und Eisessig in Kryställchen erhalten werden kann, die bei 165 bis 170° schmelzen [6]).

Bei der alkalischen Reduction von Di-o-nitroanthrachinon tritt ein in Alkalien mit blaugrüner Farbe lösliches Zwischenproduct auf, das durch Einwirkung von concentrirten Säuren zu einem beizenfärbenden Oxyanthrachinonfarbstoff, Amidooxyanthrachinon, umgelagert werden kann [7]). Dem Zwischenproduct kommt wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zu [8]):

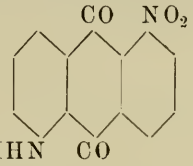


[1]) D. R.-P. Nr. 83085 vom 21. Juni 1894; 4. Zus. zu Nr. 79768 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 81245 vom 15. December 1893; 2. Zus. zu Nr. 79768 (Bayer). — [3]) D. R.-P. Nr. 84505 vom 5. Februar 1895; 5. Zus. zu Nr. 79768 (Bayer); Franz. Pat. Zus. zu Nr. 224740. — [4]) D. R.-P. Nr. 86630 vom 18. Juni 1895; 4. Zus. zu Nr. 79768 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 90041 vom 7. Decbr. 1895; VII Zus. 79768. — [6]) D. R.-P. Nr. 73860 vom 2. April 1893 (Höchst). — [7]) D. R.-P. Nr. 81694 vom 25. Mai 1893 (Bayer). Rob. E. Schmidt u. L. Gattermann, Berl. B. 1896, 2934. — [8]) H. Römer, Berl. Ber. 16, 367 (1883).

Das Umlagerungsproduct färbt chromirte Wolle intensiv blauviolett. Durch Einwirkung von Braunstein bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure läßt es sich leicht weiter hydroxyliren.

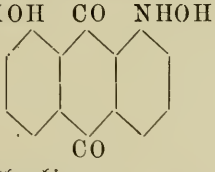
Die gleichen beizenfärbenden Amidooxyanthrachinone gewinnen die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. durch Behandeln von Di-o-nitroanthrachinon oder dessen Isomeren mit rauchender Schwefelsäure von 10 bis 50 Proc. Anhydridgehalt bei Gegenwart von Schwefel oder Schwefelsesquioxyd [1]). Ein hierher gehörendes Product ist wahrscheinlich das Brillantalizarincyanin R.

Nach Untersuchungen von R. E. Schmidt und L. Gattermann [2]) entsteht als erste Reductionsstufe aus 1,5-Dinitroanthrachinon, am besten beim Behandeln mit Phenylhydrazin, 1,5-Nitrohydroxylaminanthrachinon:

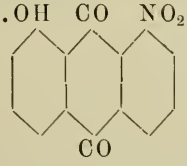


Bei energischer Einwirkung bildet sich sodann das bereits erwähnte 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon, welches in dunkelbraunen Nadeln mit grünem Metallschimmer krystallisirt. Diese sind in Aceton, Alkohol und Holzgeist schwer löslich; in heißem Pyridin löst sich das Product mit blaurother Farbe. Beim Erwärmen mit Zinnoxydulnatron entsteht das in feinen rothen Nadeln krystallisirende 1,5-Diamidoanthrachinon. Durch Behandeln mit Schwefelsäure von geeigneter Concentration und passender Temperatur lagert sich 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon in Amidooxyanthrachinon — zwei isomere Diamidooxyanthrachinone, α und β, und einen dritten Körper, γ — um.

In analoger Art entstehen 1,8-Dihydroxylaminanthrachinon



und 1,8-Nitrohydroxylaminanthrachinon

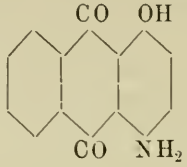


durch geeignete Behandlung von 1,8-Dinitroanthrachinon mit Reductionsmitteln.

---

[1]) P.-A. F. Nr. 6263 v. 17. Sept. 1892. E. P. 17 674 (1892). — [2]) Berl. Ber. 1896, 2934.

Beim Behandeln von 1-Mononitroanthrachinon mit Zinnoxydulnatron bildet sich 1-Monohydroxylaminanthrachinon, das durch Umlagerung mit concentrirter Schwefelsäure in Monoxyamidoanthrachinon



übergeht.

Farbstoffe, welche nach den oben geschilderten Reactionen entstehen, werden von der Badischen Anilin und Sodafabrik unter der Bezeichnung:

Anthracenblau WG (grünlichblau),
„ WB (rein blau),
„ WR (röthlichblau),

Anthracenblau WRR, Anthracendunkelblau W in Pastenform, sowie in wasserlöslicher Form als:

Anthracenblau SWG (grünlichblau),
„ SWB (rein blau),
„ SWR (röthlichblau)

in den Handel gebracht.

Anthracenblau WR stellt eine schwarzbraune, in Wasser unlösliche Paste dar, die von Alkohol mit rother Farbe aufgenommen wird. Mit Natronlauge entsteht eine blaue, mit Schwefelsäure eine violettbraune Lösung mit braunrother Fluorescenz. Thonerdegebeizte Wolle wird in violetten, chromgebeizte in blauen Tönen gefärbt.

Anthracenblau WG ist eine blauschwarze Paste, die sich in kochendem Wasser mit violettblauer Farbe löst. Natronlauge giebt eine grünblaue, Schwefelsäure eine rothbraune Lösung. Mit Thonerdebeizen entstehen rein blaue, mit Chrombeizen blaugrüne Lacke.

Anthracenblau WB ist eine bläulichschwarze, in Wasser unlösliche Paste, die thonerdegebeizte Wolle grünlichblau anfärbt.

Das Anthracenblau eignet sich besonders für Wollfärberei, kann aber auch, wie die übrigen Alizarinfarbstoffe, in der Baumwollfärberei und -druckerei angewendet und ebensowohl mit Thonerde als mit Chromverbindungen fixirt werden.

Die Färbungen zeichnen sich durch große Lichtechtheit aus und sind auch sehr widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Alkalien.

Ein hierher gehöriger Farbstoff ist wahrscheinlich auch das Brillant-Alizarin-Cyanin (Bayer), das der Hauptsache nach aus Hexaoxyanthrachinon bestehen dürfte (siehe S. 65).

Werden die Nitroanthrachinone anhaltend mit einem Ueberschuß von Aetzalkalien oder alkalischen Erden in alkoholischer Lösung gekocht, so bilden sich Aether der Oxyanthrachinone. Mononitroanthrachinon wird hierbei in den

entsprechenden Aether von o-Oxyanthrachinon übergeführt [1]), aus Dinitroanthrachinon entstehen Aether der Dioxyanthrachinone, der Hauptsache nach von Anthrarufin und Chrysazin [2]).

Anthrachrysonfarbstoffe.

Anthrachryson, 1 : 3 : 5 : 7-Tetraoxyanthrachinon, das durch Erhitzen von symmetrischer Dioxybenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, ist an sich als Farbstoff nicht verwendbar, kann jedoch durch Sulfoniren, Nitriren u. s. w. in brauchbare Producte übergeführt werden.

Beim Erwärmen von Anthrachryson mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 10 bis 20 Proc. Anhydridgehalt auf 100°, bis eine Probe sich vollständig klar in Wasser löst, Eingießen des Reactionsgemisches in Wasser und Aussalzen oder Neutralisiren mit Soda erhält man Anthrachrysondisulfosäure, $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$, oder das in kaltem Wasser äußerst schwer lösliche Natronsalz, das sich als undeutlich krystallinischer, rothfarbiger Niederschlag abscheidet [3]).

Die Anthrachrysondisulfosäure färbt ungebeizte Wolle in rein gelben Tönen und egalisirt gut; auf chromgebeizter Wolle entstehen rothbraune, auf thonerdegebeizter orange Töne, die ziemlich lebhaft, rein und seifenecht sind. Beim Behandeln mit wässerigen Lösungen von Chlor und Brom in verdünnter, wässeriger Lösung wird die Anthrachrysondisulfosäure in Dichlor- und Dibromanthrachryson übergeführt [4]).

Durch Nitriren der Anthrachrysondisulfosäure gelangt man zu einer Dinitroanthrachrysondisulfosäure [5]), die sich in Alkalien mit rother Farbe auflöst. Aus der Lösung fällen Säuren ein Natriumsalz, das in Wasser in prächtigen, goldgelben Blättchen krystallisirt.

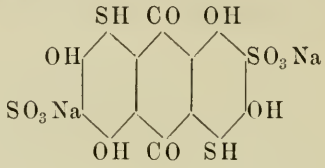
Dieser Körper färbt Wolle in saurem Bade sowie vorgebeizt in braunen Tönen; durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen können die sauren Färbungen in andere Nüancen übergeführt werden. Die Färbungen sind sehr walkecht. Der Farbstoff eignet sich besonders für Wolldruck.

Dinitroanthrachrysondisulfosäure läßt sich durch Reduction in Beizenfarbstoffe überführen [6]). In alkalischer Lösung entsteht dabei der Farbstoff als braunrothes Pulver, das sich in kaltem Wasser wenig, in heißem mit rein blauer Farbe, in verdünntem Alkali und in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst und wahrscheinlich das Natriumsalz der Disulfhydroanthrachrysondisulfosäure, $C_{14}O_2(OH)_4(SH)_2(SO_3Na)_2$, darstellt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt kräftig. In saurem Bade

[1]) D. R.-P. Nr. 75054 vom 16. Mai 1893 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 77818 vom 12. Nov. 1893; Zusatz zu Nr. 75054 (Höchst). — [3]) D. R.-P. Nr. 70803 vom 20. Dec. 1892 (Höchst). — [4]) D. R.-P. Nr. 78642 vom 27. Febr. 1894; Zus. zu 77179 (Höchst). — [5]) D. R.-P. Nr. 70806 vom 28. Dec. 1892 (Höchst). — [6]) D. R.-P. Nr. 73684 vom 2. April 1893; E. P. (1893) Nr. 13395 (Höchst), F. P. Nr. 231479.

wird Wolle grünblau gefärbt; der Chromlack ist grün und der Thonerdelack blaugrün. Die Färbungen aus saurem Bade können nachträglich durch Metallsalze nüancirt werden und gehen z. B. mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat in ein reines Grün über.

Das Natriumsalz der Disulfhydroanthrachrysondisulfosäure:

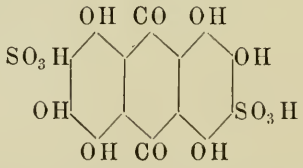


liegt in den als Säurealizaringrün B u. G (Höchst) im Handel sich befindlichen Producten vor. Mit diesen Farbstoffen kann ein auch bei künstlicher Beleuchtung lebhaftes Grün gefärbt werden.

Durch Reduction in saurer Lösung bildet sich der Farbstoff als metallisch glänzendes, dunkelblaues, krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser wenig mit violetter, in heißem Wasser mit prächtig rothvioletter, in verdünnten Alkalien mit rothblauer und in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe löst. Die alkalischen Lösungen fluoresciren roth. Wolle färbt sich in saurem Bade violett, thonerdegebeizt violettblau und chromgebeizt rein blau. Die Färbungen auf vorgebeizter Wolle sind vollkommen walkecht; die saure Färbung kann nachträglich durch Metallbeizen beliebig nüancirt werden.

Wird die Disulfohydroanthrachrysondisulfosäure mit concentrirten oder verdünnten Mineralsäuren mit oder ohne Druck bis zur Wasserunlöslichkeit erhitzt, so werden die beiden Sulfogruppen abgespalten; es entsteht ein Körper, der voraussichtlich Disulfohydroanthrachryson, $C_{14}O_2H_2(OH)_4(SH)_2$, ist[1]) und die Eigenschaften eines Beizenfarbstoffes zeigt. Chromgebeizte Wolle und Baumwolle werden in grünen bis schwarzen Tönen angefärbt.

Das durch Reduction der Dinitroanthrachrysondisulfosäure in saurer Lösung erhaltene Product läßt sich durch Erhitzen mit kohlensauren oder fixen Alkalien oder alkalischen Erden in einen neuen Beizenfarbstoff (Hexaoxyanthrachinondisulfosäure) überführen[2]):



Dieser bildet ein rothes krystallinisches Pulver, ist sowohl Beizen- als Säurefarbstoff, löst sich in heißem Wasser mit schön rother und in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe. Durch einen Ueberschuß von Alkali fällt das schwer lösliche Alkalisalz der Sulfosäure aus. Die Lösung in concentrirter Schwefel-

[1]) D. R.-P. Nr. 77720 vom 10. April 1894 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 75490 vom 7. Sept. 1893 (Höchst).

säure ist blaustichig roth und fluorescirt. Wolle färbt sich aus saurem Bade prächtig roth; mit Chrombeizen entstehen blaue Töne. Die saure Färbung kann nachträglich mit Metallbeizen, namentlich mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat, entwickelt werden.

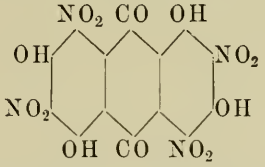
Unter der Bezeichnung Säurealizarinblau BB und GR wird das Natriumsalz der Hexaoxyanthrachinondisulfosäure in den Handel gebracht.

Erhitzt man Dinitroanthrachrysonsulfosäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure mit oder ohne Druck, so geht sie unter Abspaltung der Sulfogruppen in Dinitroanthrachryson über[1]), das aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirt und als Beizenfarbstoff wie als Säurefarbstoff zur Erzeugung brauner und orangebrauner Töne verwendet werden kann.

Durch Behandlung mit reducirenden Substanzen entstehen neue Farbstoffe. Der durch Reduction in alkalischer Lösung sich bildende Körper stellt eine schwarze Paste dar, die in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig unlöslich ist. In verdünnten Alkalien löst er sich mit bläulicher Farbe; überschüssiges Alkali fällt das Natriumsalz aus. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit schön blauer Farbe aufgenommen. Chromgebeizte Wolle wird in walk- und lichtechten graugrünen Tönen angefärbt.

Wird die Reduction in saurer Lösung vorgenommen, so geht die Dinitroverbindung in Diamidoanthrachryson, ein fein krystallinisches Pulver von braunschwarzer Farbe und grünlichem Reflex, über, das chromgebeizte Wolle rein blau, in vollständig walk- und lichtechten Tönen anfärbt[2]).

Tetranitroanthrachryson[3]). Zu dessen Darstellung wird Anthrachrysson in der etwa 12fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlen mit der berechneten Menge Salpetersäure in Form von Nitrirsäure vermischt. Zuletzt erwärmt man die Reactionsmasse auf 80°, gießt nach dem Erkalten auf Eis, verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht:



Aus Eisessig kann es durch Fällen mit Chloroform in kleinen Kryställchen erhalten werden, die beim Erhitzen auf 280 bis 300° sich explosionsartig zersetzen; es bildet braune Chrom- und bordeauxrothe Thonerdelacke.

Auch aus Tetranitroanthrachryson lassen sich durch Reduction Beizenfarbstoffe gewinnen. Wird alkalisch reducirt, z. B. mit Schwefelnatrium, Traubenzucker u. s. w., so entsteht ein Farbstoff, der chromgebeizte Wolle in grünen bis schwarzgrünen Tönen anfärbt[4]), währenddem bei saurer Reduction

[1]) D. R.-P. Nr. 71964 vom 14. Jan. 1893 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 81741 vom 11. Jan. 1895; Zus. zu Nr. 72552 (Höchst). — [3]) D. R.-P. Nr. 73605 vom 29. Nov. 1892 (Höchst); Engl. Pat. Nr. 22443, 1892. — [4]) D. R.-P. Nr. 72552 vom 29. Jan. 1893 (Höchst).

ein Farbstoff erhalten wird, welcher auf Chrombeize blaugrau bis blau anfärbt.

Läßt man auf Anthrachryson die zehnfache Menge Ammoniak unter Druck bei 150 bis 200° während 10 bis 15 Stunden einwirken, so wird ein braunschwarzer Farbstoff erhalten, welcher durch Reductionsmittel schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen und mit hellbrauner Farbe gelöst wird. Aus der Lösung scheidet sich beim Zutritt der Luft der ursprüngliche Farbstoff wieder ab. Die alkalische Lösung stellt somit eine Küpe dar; durch Eintauchen von Geweben und nachheriges Verhängen an der Luft gelingt es, den Farbstoff waschecht auf der Faser zu befestigen [1]).

Leukooxyanthrachinone. Polyoxyanthrachinone, welche die Hydroxylgruppen in Purpurinstellung (1, 2, 4) enthalten, können durch Behandlung mit geeigneten Reductionsmitteln in neutraler, schwach alkalischer oder saurer Lösung leicht in Leukoverbindungen übergeführt werden, in denen sich die Hydroxyle in Chinizarinstellung (1,4) befinden [2]).

Purpurin geht hierbei in ein Leukoderivat des Chinizarins über; Hexaoxyanthrachinon und Alizarinhexacyanin verwandeln sich in Leukoderivate des Alizarinpentacyanins und Purpurinsulfosäure liefert eine Leukoverbindung der Chinizarinsulfosäure; Alizarinbordeaux und Alizarinpentacyanin gehen ebenfalls in Leukoverbindungen über [3]).

Anthradichinone.

Werden Polyoxyanthrachinone in schwefelsaurer Lösung bei relativ niedriger Temperatur oxydirt, so treten Zwischenproducte auf, die als wahre Chinone, d. h. als Analoga des Benzochinons, aufzufassen sind; sie enthalten neben der Doppelketongruppe des Anthrachinons noch eine wahre Chinongruppe und werden deshalb als Anthradichinone bezeichnet [4]).

Aus dem Alizarinbordeaux [4]) beispielsweise entsteht zunächst das Chinon des Alizarinpentacyanins, welches bei weiterer Oxydation in die Chinone der beiden isomeren Hexaoxyanthrachinone übergeht.

Die Anthradichinone zeigen alle Eigenschaften der wahren Chinone, z. B. leichte Reducirbarkeit durch schweflige Säure zu den entsprechenden Hydrochinonen, den Cyaninen. Letztere können umgekehrt wieder leicht durch Oxydation in die Chinone übergeführt werden.

Auf dieses Verhalten gründet sich ein rationeller Weg zur Ueberführung der Chinone in die Cyanine, wie folgendes Beispiel zeigt.

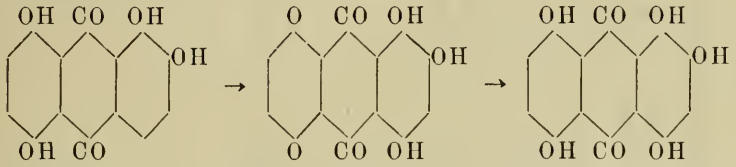
Die aus Alizarinbordeaux, Schwefelsäure und Braunstein erhaltene „Cyaninschmelze“ wird unter Vermeidung zu großer Temperaturerhöhung in Wasser eingegossen und zu der sauren Flüssigkeit so viel Natriumbisulfit zuge-

[1]) D. R.-P. Nr. 83063 vom 20. Nov. 1894 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 89027 vom 13. Oct. 1895 (Bayer). — [3]) D. R.-P. Nr. 90722 vom 12. März 1896 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 66153 vom 21. Febr. 1894; 4. Zus. zu Nr. 62018 (Bayer).

geben, daß der Geruch nach schwefliger Säure auch nach einigem Stehen noch vorwaltet. Die Umwandlung des Chinons in Hydrochinon giebt sich durch den Uebergang der violetten Farbe des Zwischenproductes in die rothbraune des Cyanins zu erkennen. Man kocht auf, filtrirt ab und löst den Farbstoff um.

Diese Chinone lassen sich auch in alkalischer Lösung darstellen, wobei die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft bewirkt werden kann. Wird durch eine alkalische Lösung von Alizarinhexacyanin ein kräftiger Luftstrom hindurchgeleitet, so scheidet sich das betreffende Alkalisalz des Chinons in dunkelvioletten Flocken ab, da die Kalium- und Natriumsalze der Chinone schwerer löslich sind, als die der Hydrochinone (Cyanine). Sobald die Menge des Niederschlages nicht mehr zunimmt, filtrirt man ab und stellt durch Zersetzen mit einer Säure in der Kälte den freien Farbstoff dar.

Ueber die Bildung und Constitution dieser Körper liegen genaue Angaben noch nicht vor; doch lassen sich die Reactionen vielleicht durch folgende Formeln veranschaulichen:



Alizarinbordeaux — Chinon des Alizarinpentacyanins — Alizarinpentacyanin

Die Chinone lösen sich merklich in reinem, kaltem Wasser und unterscheiden sich dadurch von den Cyaninen. Die Färbeeigenschaften sind denjenigen der letzteren beinahe gleich.

Oxydirt man Oxychrysazin in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein, so verläuft die Reaction wie bei Alizarinbordeaux; es bildet sich zuerst das Chinon des Alizarinpentacyanins und bei weiterer Oxydation ein Gemenge der Chinone des Alizarinhexacyanins und des isomeren Hexaoxyanthrachinons [1]).

Anthrachryson liefert unter denselben Umständen ebenfalls zunächst ein Anthradichinon [2]).

Auch aus β-Nitroflavopurpurin und β-Nitroanthrapurpurin bilden sich durch geeignete Oxydation Nitrooxyanthradichinone [3]). Es scheinen hierbei vorerst Körper vom Typus des Nitropurpurins (Nitrooxyflavopurpurin und Nitrooxyanthrapurpurin) zu entstehen, welche bei weiterer Oxydation in alizarincyaninähnliche Farbstoffe übergehen. Im Reactionsgemisch finden sich die Farbstoffe in Form ihrer Chinone, die dann durch Erhitzen mit Wasser oder Säuren oder durch Behandeln mit Reductionsmitteln in die Farbstoffe übergeführt werden.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 68114 vom 4. März 1891; 6. Zus. zu Nr. 6208. — [2]) D. R.-P. Nr. 68123 vom 3. Dec. 1891; 7. Zus. zu Nr. 62018; Engl. Pat. Nr. 21717, 1891; Franz. Pat. Zus. zu Nr. 219069. — [3]) D. R.-P. Nr. 69933 vom 6. Febr. 1892; 9. Zus. zu Nr. 62018; A. Pat. Nr. 496139; Engl. Pat. Nr. 12580, 1892; Franz Pat. Nr. 219069.

	Wasserlöslicher Farbstoff aus Alizarinbordeaux	Wasserlöslicher Farbstoff aus Alizarinpentacyanin	Wasserlöslicher Farbstoff aus Alizarinhexacyanin	Wasserlöslicher Farbstoff aus Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64418
Lösung in Wasser:	braunroth	lebhaft rothviolett	lebhaft bläulichroth	lebhaft rothviolett
Verhalten gegen Sodalösung:	schmutzigviolettrothe Lösung	violette Lösung, bei Ueberschuß des Reagenzes violetter Niederschlag	blaugrüne Lösung, bei Ueberschuß des Reagenzes blauschwarzer Niederschlag	blaue Lösung, bei Ueberschuß des Reagenzes dunkelgrüner Niederschlag
Lösung in Ammoniak:	schmutzigviolettroth	violettblau	blau	grünblau
Lösung in Natronlauge:	schmutzigviolett	blau, bei Ueberschuß des Reagenzes violettschwarze Fällung	grünblau, bei Ueberschuß des Reagenzes schwarzgrüne Fällung	blaugrün, bei Ueberschuß des Reagenzes grüner Niederschlag
Färbung auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle:	röthlichbordeaux	prune	blaugrau	heliotrop
Färbung auf mit Chrom vorgebeizter Wolle:	bläulichbordeaux	grünlichblau bis blauschwarz	grünlichschwarz	grünlichblau bis blauschwarz

	Farbstoff aus:	Lösung in Sodalösung	Lösung in Ammoniak	Lösung in Natronlauge	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Färbung auf Wolle, vorgebeizt mit: Thonerde	Chrom
1	Alizarinpentacyaninchinon + Phenol	rothviolett	violett	blauviolett	blau	violett	blau
2	— + o-Kresol	rothviolett	rothviolett	—	grünblau	—	—
3	— + p-Kresol	—	violett	—	blau	—	—
4	— + Resorcin	violett	—	—	grün, Spectr.	—	graublau
5	— + Hydrochinon	rothviolett	rothviolett	—	blau	—	blau
6	— + α-Naphtol	—	—	—	—	—	—
7	— + β-Naphtol	—	—	—	—	—	—
8	— + Salicylsäure	blauviolett	violettblau	grünblau	grün	violettblau	grünlichblau
9	— + p-Oxybenzoësäure	violett	violett	violett	röthlichblau	blauviolett	graublau
10	— + o-Kresotinsäure	—	rothviolett	blau	grün	violettblau	grünlichblau
11	— + m-Kresotinsäure	blauviolett	violett	—	grünblau	—	blau
12	— + α-Naphtolcarbonsäure	violett	—	violett	blau	violett	—
13	Alizarinhexacyaninchinon + Phenol	rothviolett	violettroth	violettblau	—	—	grünlichblau
14	— + o-Kresol	—	schmutzigviolett	schmutzigviolett	grünlichblau	—	—
15	— + p-Kresol	—	rothviolett	violettblau	röthlichblau	—	—
16	— + Resorcin	violett	violett	schmutzigblau	blaugrün	blauviolett	—
17	— + Hydrochinon	braunroth	braunviolett	schmutzigviolett	blau	violett	grünlichblau
18	— + α-Naphtol	rothviolett	rothviolett	blauviolett	—	—	—
19	— + β-Naphtol	—	violett	violett	—	bläulichviolett	—
20	— + Salicylsäure	violett	—	grünlichblau	blaugrün	blauviolett	—
21	— + p-Oxybenzoësäure	rothviolett	—	violett	blau	violett	—
22	— + o-Kresotinsäure	violett	blau	grünlichblau	blaugrün	graublau	grünblau
23	— + m-Kresotinsäure	rothviolett	schmutzigviolettblau	reinblau	grünlichblau	blauviolett	blau
24	— + α-Naphtolcarbonsäure	bläulichroth	violettroth	rothviolett	blau	violett	grünlichblau
25	dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons + Resorcin (Pat. Nr. 68113)	schmutzigblauviolett	mißfarbig	schmutzigblau	—	—	blau
26	— + Salicylsäure	schmutzigrothviolett	violett	grünblau	grün	—	graublau
27	— + p-Oxybenzoësäure	blauroth	violettroth	violett	violett	rothviolett	violettblau
28	— + Kresotinsäure	schmutzigblau	blau	grün	blaugrün	violett	graublau

Der Farbstoff aus β-Nitroflavopurpurin färbt thonerdegebeizte Wolle violett, chromgebeizte blau; derjenige aus β-Nitroanthrapurpurin blau bezw. grünblau.

Farbstoffe, die sich in kaltem Wasser leicht lösen und welche die Zusammensetzung von Nitropolyoxyanthradichinonen besitzen, bilden sich auch, wenn die vorstehend (siehe Tabelle S. 72) näher bezeichneten Polyoxyanthrachinone in der Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger starker Salpetersäure oder mit Salpetersäuredämpfen behandelt werden[1]). Der dabei verlaufende Proceß ist ziemlich complicirt. Die Farbstoffe werden zunächst nitrirt; bei einzelnen (z. B. Alizarinbordeaux) wird außerdem eine Hydroxylgruppe eingeführt, ferner wirkt die Salpetersäure noch in der Weise ein, daß sich die betreffenden Anthradichinone bilden.

Die außerordentlich leichte Löslichkeit in kaltem Wasser, die zweifelsohne durch die vorhandene wahre Chinongruppe bedingt ist, macht diese Farbstoffe speciell für Druckzwecke geeignet. Läßt man ihre wässerigen Lösungen längere Zeit stehen, oder erhitzt man sie zum Kochen, oder behandelt man sie mit schwefliger Säure, so scheiden sich die schwer löslichen Nitrooxyanthrachinone aus.

Die wichtigsten Eigenschaften der neuen, wasserlöslichen Farbstoffe sind in der Tabelle auf S. 72 zusammengestellt.

Durch Einwirkung von Anthradichinonen auf Phenole oder deren Substitutionsproducte entstehen neue beizenfärbende Farbstoffe[2]). Dabei scheint 1 Mol. des betreffenden Anthradichinons mit 1 Mol. des Phenols zusammenzutreten. Die Combination geschieht am besten in schwefelsaurer Lösung und erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ganz gut läßt sich die Darstellung des Anthradichinons und die Combination desselben mit dem Phenol zu einer einzigen zusammenhängenden Operation vereinigen. Eine Anzahl solcher Farbstoffe, welche sich sehr ähnlich sind, Chrombeizen mehr oder weniger grünstichig blau anfärben, sind in der Tabelle auf S. 73 mit Anführung der wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt.

Alizarincyanin G und analoge Farbstoffe.

Alizarinbordeaux und seine Analogen, sowie andere in diese Classe gehörende hydroxylreiche Verbindungen können durch Einwirkung von Ammoniak in neue werthvolle Farbstoffe übergeführt werden[3]). Die dabei stattfindende Reaction scheint einfach in dem Ersatz einer oder mehrerer Hydroxylgruppen durch Amidogruppen zu bestehen; wegen der Anwesenheit der vielen Hydroxylgruppen behalten diese Farbstoffe ihre Eigenschaft, auf Metallbeizen zu ziehen, bei.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 70782 vom 27. Oct. 1891 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 70234 vom 16. April 1891; A. Pat. Nr. 476418; Engl. Pat. Nr. 8702, 1891; Franz. Pat. Nr. 213577 (Bayer). — [3]) D. R.-P. Nr. 61919 vom 26. Juli 1890; Engl. Pat. Nr. 12715, 1890; Franz. Pat. 2. Zus. zu Nr. 206564; D. R.-P. Nr. 72204 vom 16. April 1891; A. Pat. Nr. 476420; Engl. Pat. Nr. 8702, 1891; Franz. Pat. Nr. 213577.

Viele der neuen stickstoffhaltigen Derivate werden beim Erhitzen mit Salzsäure, unter Abspaltung der Amidogruppe, in die ursprünglichen Oxyanthrachinone zurückverwandelt.

Sämmtliche neuen Farbstoffe unterscheiden sich von den Ausgangsmaterialien durch die bedeutend röthere resp. gelbere Farbe ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure, durch den blaueren Ton ihrer Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln, wie Alkohol und Eisessig, durch den erheblich blaueren bezw. grüneren Ton der damit erzielten Färbungen, zum großen Theil auch durch die blauere bezw. grünere Farbe ihrer alkalischen Lösungen. Viele der neuen Farbstoffe zeigen eine gewisse Löslichkeit in Barytwasser. Die Ausfärbungen zeichnen sich durch große Echtheit aus.

Ammoniak wirkt auf manche Oxyanthrachinone bereits in der Kälte ein, in allen Fällen aber genügt zur Vollendung der Reaction ein Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak in offenen oder geschlossenen Gefäßen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht also ganz allgemein darin, daß man die betreffenden Oxyanthrachinone mit Ammoniakflüssigkeit so lange stehen läßt oder erwärmt, bis die Farbe der schwefelsauren Lösung einer mit Säure ausgefällten Probe keine weitere Aenderung nach Roth oder Gelb hin mehr zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so verdünnt man mit Wasser und fällt den Farbstoff mit Salzsäure oder Schwefelsäure aus; z. B.:

100 kg 20-procentiger Alizarinbordeauxpaste,
1000 Liter Wasser und
500 kg Ammoniakflüssigkeit von 20 Proc. Gehalt

werden in einem zur Wiedergewinnung des Ammoniaks versehenen Gefäße langsam auf 80° C. so lange erwärmt, bis eine Probe des mit Säure ausgefällten Farbstoffs in concentrirter Schwefelsäure sich mit rother Farbe löst. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 4000 Liter und fällt kochend mit Schwefelsäure.

Der Farbstoff wird so in Form eines dunkelvioletten, krystallinischen Niederschlages mit grünem Reflex erhalten.

An Stelle der Polyoxyanthrachinone kann man auch die durch Combination von Anthradichinonen mit Phenolen u. s. w. darstellbaren Producte anwenden.

Die wichtigsten Eigenschaften solcher Farbstoffe sind in den auf S. 76 und 77 folgenden Tabellen zusammengestellt.

Analoge Farbstoffe werden erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf die beim Behandeln von Alizarin [1]), Purpurin [1]), Flavopurpurin [1]), Anthrapurpurin [1]), Anthragallol [1]), Rufigallussäure [1]) und Hexaoxyanthrachinon [2]) mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure entstehenden Schwefelsäureäther der Oxydationsproducte, z. B.:

Das aus 100 kg 70-procentiger rauchender Schwefelsäure und 10 kg Alizarin nach D. R.-P. Nr. 60855 (S. 45) erhaltene Reactionsgemisch

[1]) D. R.-P. Nr. 61919 vom 26. Juli 1890 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 66917 vom 13. Nov. 1891; 2. Zus. zu Nr. 61919; Engl. Pat. Nr. 21717 (1891); Französ. Pat. Nr. 206564, 8. Zus. (Bayer).

	Farbstoff aus		Lösung in		Färbung auf	
			concentrirter Schwefelsäure	Natronlauge	thonerdegebeizter Wolle	chromgebeizter Wolle
1.	Alizarinbordeaux	+ Ammoniak	zinnoberroth	blau	violett	blau
2.	Purpurinbordeaux	+ Ammoniak	schmutzigroth	blauroth	violettroth	blauviolett
3.	Flavopurpurinbordeaux	+ Ammoniak	gelblichroth	violettroth	roth	violettroth
4.	Anthrapurpurinbordeaux	+ Ammoniak	bläulichroth	violett	blauroth	rothviolett
5.	Alizarinpentacyanin	+ Ammoniak	blauroth	blau	violett	blau
6.	Alizarinhexacyanin	+ Ammoniak	—	—	violettblau	grünstichigblau
7.	Flavopurpurincyanin	+ Ammoniak	gelbroth	violettroth	blauroth	violett
8.	Anthrapurpurincyanin	+ Ammoniak	blauroth	blau	röthlichblau	grünlichblau
9.	Hexaoxyanthrachinon (Patent Nr. 64418)	+ Ammoniak	roth	violettblau	violett	blau
10.	Pentacyaninchinon + Phenol	+ Ammoniak	rothviolett	violettblau	blauviolett	blau
11.	Pentacyaninchinon + o-Kresol	+ Ammoniak	violettroth	blauviolett	—	—
12.	Pentacyaninchinon + p-Kresol	+ Ammoniak	violett	violettblau	—	—
13.	Pentacyaninchinon + Resorcin	+ Ammoniak	blau	blauviolett	—	—
14.	Pentacyaninchinon + Hydrochinon	+ Ammoniak	violettroth	blau	violett	—
15.	Pentacyaninchinon + α-Naphtol	+ Ammoniak	blauroth	blauviolett	—	—
16.	Pentacyaninchinon + β-Naphtol	+ Ammoniak	—	—	—	—
17.	Pentacyaninchinon + Salicylsäure	+ Ammoniak	violett	grünblau	blau	grünblau
18.	Pentacyaninchinon + p-Oxybenzoësäure	+ Ammoniak	rothviolett	violettblau	violettblau	blau
19.	Pentacyaninchinon + o-Kresotinsäure	+ Ammoniak	blau	grünblau	blau	grünlichblau
20.	Pentacyaninchinon + m-Kresotinsäure	+ Ammoniak	violettroth	blau	—	grünstichigblau
21.	Pentacyaninchinon + α-Naphtolcarbonsäure	+ Ammoniak	blauroth	violett	violett	blau
22.	Hexacyaninchinon + Phenol	+ Ammoniak	rothviolett	blau	violettblau	—

	Farbstoff aus		Lösung in		Färbung auf	
			concentrirter Schwefelsäure	Natronlauge	thonerdegebeizter Wolle	chromgebeizter Wolle
23.	Hexacyaninchinon + o-Kresol	+ Ammoniak	rothviolett	violett	violett	blau
24.	Hexacyaninchinon + p-Kresol		violettroth	blau	—	—
25.	Hexacyaninchinon + Resorcin		violett	grünblau	blau	—
26.	Hexacyaninchinon + Hydrochinon		blauroth	blau	violett	—
27.	Hexacyaninchinon + α-Naphtol		—	—	blauviolett	—
28.	Hexacyaninchinon + β-Naphtol		—	violettblau	violett	—
29.	Hexacyaninchinon + Salicylsäure		rothviolett	grünblau	blau	grünlichblau
30.	Hexacyaninchinon + p-Oxybenzoësäure		violettroth	violettblau	violettblau	blau
31.	Hexacyaninchinon + o-Kresotinsäure		blau	grünblau	blau	grünlichblau
32.	Hexacyaninchinon + m-Kresotinsäure		violettroth	blau	violettblau	blau
33.	Hexacyaninchinon + α-Naphtolcarbonsäure		schmutzigviolett	violett	grauviolett	graublau
34.	dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons (Pat. Nr. 68 113) + Resorcin		graublau	graublau	—	blau
35.	dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons (Pat. Nr. 68 113) + Salicylsäure		schmutzig-grünlichblau	—	blaugrau	grünlichblau
36.	dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons + p-Oxybenzoësäure		violett	grünblau	violett	blau
37.	dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons (Pat. Nr. 68 113) + o-Kresotinsäure		schmutzig-grünlichblau	blaugrün	graublau	grünlichblau

wird unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung mit der doppelten Menge Schwefelsäuremonohydrat vermischt, in 2000 Liter Eiswasser gegossen und der entstehende Niederschlag möglichst kalt abfiltrirt. Man trägt darauf das so erhaltene Zwischenproduct in 150 kg Ammoniakflüssigkeit ein und läßt unter zeitweiligem Umrühren 12 Stunden stehen. Man verdünnt mit Wasser und erhält nach dem Ansäuern den Farbstoff als dunkel gefärbten Niederschlag. Er unterscheidet sich vom Alizarinbordeaux durch die erheblich blauere Farbe der Lösung in Natronlauge und durch den blaueren Ton der damit erzielten Färbungen. Durch längeres Kochen mit starker Natronlauge oder mit verdünnter Schwefelsäure geht er unter Ammoniakverlust allmälig in Alizarinbordeaux über.

Wie aus den Schwefelsäureäthern des Alizarinbordeaux und seinen Analogen, so entstehen auch aus den bei der Oxydation von Alizarinbordeaux sich bildenden Zwischenproducten, den Dichinonen, durch Einwirkung von Ammoniak neue Farbstoffe, welche die vorgebeizte Wolle in blaueren oder grüneren Tönen anfärben, als die Ausgangsproducte oder die entsprechenden Cyanine [1]).

Man erhält ähnliche Farbstoffe, wenn man in umgekehrter Reihenfolge das trockene Ammoniakproduct aus Alizarinbordeaux- (oder Flavo- oder Anthrapurpurinbordeaux-) Schwefelsäureäther in concentrirter Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln behandelt [2]).

	Farbstoff aus dem Chinon des Alizarinpentacyanins (Patent Nr. 66153)	Farbstoff aus dem Chinon des Alizarinhexacyanins (Patent Nr. 66153)	Farbstoff aus dem Chinon des Hexaoxyanthrachinons des Pat. Nr. 64418
Lösung in Natriumcarbonat	blauviolett	violettblau	violett
Lösung in Ammoniak	blauviolett	grünlichblau	violett
Lösung in Natronlauge	blau	grünblau	violettblau
Lösung in concentrirter Schwefelsäure	violett	roth	bläulichviolett
Färbung auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle	blau	blau	violett
Färbung auf mit Chrom vorgebeizter Wolle	grünstichigblau	grünstichigblau	blau

[1]) D. R.-P. Nr. 62019 vom 14. Sept. 1890; Amerik. Pat. Nr. 476419; Engl. Pat. Nr. 17712 (1890); Französ. Pat. Nr. 206564, 3. Zus. (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 64876 vom 5. Oct. 1890, Zus. zu Nr. 62019 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 17712 (1890); Französ. Pat., 3. Zus. zu Nr. 206564.

Läßt man Ammoniak auf die reinen Anthradichinone (das nach D. R.-P. Nr. 62019 benutzte Zwischenproduct ist ein Gemisch, s. S. 78), z. B. auf die Chinone des Alizarinpentacyanins, Alizarinhexacyanins und Hexaoxyanthrachinons einwirken, so erhält man verschiedene, aber einander sehr ähnliche Farbstoffe, wie aus vorstehender Zusammenstellung ersichtlich ist[1]).

Die gleichen oder doch sehr ähnliche Farbstoffe gewinnt man auch, und zwar in äußerst bequemer Weise, wenn man das Alizarinpentacyanin, das Alizarinhexacyanin oder das Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64418, statt sie erst zu Anthradichinonen zu oxydiren und dann mit Ammoniak zu behandeln, direct in ammoniakalischer Lösung oxydirt. Als Oxydationsmittel kann hierbei schon Luftsauerstoff verwendet werden.

	Farbstoff aus Pentacyanin	Farbstoff aus Hexacyanin	Farbstoff aus Hexaoxyanthrachinon des Pat. Nr. 64418
Lösung in Soda	rothviolett	violettblau	violett
Lösung in Ammoniak	rothviolett	blau	violett
Lösung in Natronlauge	blau	grünblau	blauviolett
Lösung in concentrirter Schwefelsäure	bläulichroth	gelblichroth	rothviolett
Färbung auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle	blauviolett	blau	violett
Färbung auf mit Chrom vorgebeizter Wolle	grünstichigblau	grünstichigblau	blau

Anstatt auf diese Polyoxyanthrachinone Ammoniak und Luftsauerstoff einwirken zu lassen, kann man diese (Alizarinbordeaux, Alizarinpentacyanin, Alizarinhexacyanin und Hexaoxyanthrachinon), sowie deren Sulfosäuren bei Gegenwart von Ammoniak mit überschwefelsauren Salzen oxydiren[2]). Der Umstand, daß so die Menge des anzuwendenden Sauerstoffs leicht bemessen werden kann, ist für die praktische Ausführung ein Vortheil.

Der auf diese Weise aus Alizarinbordeaux entstehende Farbstoff ist verschieden von dem, der durch bloßes Erhitzen von Alizarinbordeaux mit Ammoniak entsteht.

Die Farbstoffe aus Alizarinpentacyanin, Alizarinhexacyanin und Hexaoxyanthrachinon zeigen im Wesentlichen dieselben Eigenschaften, wie die aus den

[1]) D. R.-P. Nr. 66112 vom 27. Jan. 1891; 3. Zus. zu Nr. 62019; Engl. Pat. Nr. 4871 (1891); Amerik. Pat. Nr. 502765; Französ. Pat., 4. Zus. zu Nr. 206564. — [2]) D. R.-P. Nr. 79680 vom 15. September 1893; 4. Zus. zu Nr. 62019 (Bayer).

gleichen Polyoxyanthrachinonen nach dem Verfahren von D. R.-P. Nr. 68112 erhaltenen Producte und sind mit denselben jedenfalls identisch.

Die im D. R.-P. Nr. 72204 (S. 74) beschriebenen Farbstoffe, die aus Polyoxyanthrachinonen und Ammoniak erhalten werden und, wie schon angedeutet, ihre Entstehung jedenfalls dem Ersatz einer oder mehrerer Hydroxylgruppen durch Amidogruppen verdanken, verhalten sich in vielen Beziehungen ähnlich wie die nicht amidirten Farbstoffe. So gehen sie beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in Körper über, welche sich wie Anthradichinone verhalten[1]).

Amidirtes Alizarinbordeaux, in üblicher Weise oxydirt, liefert ein Zwischenproduct, welches durch Natriumbisulfitlösung in den neuen Farbstoff übergeht, der auf chromgebeizte Wolle in rein blauen Tönen färbt.

Amidirtes Pentacyanin giebt unter denselben Umständen ein Product, das Beizen in bedeutend grüneren Tönen anfärbt, wie das Ausgangsmaterial.

Werden die im D. R.-P. Nr. 67102 (S. 61) besprochenen wasserlöslichen Farbstoffe (welche aus Dinitroanthrachinon und rauchender Schwefelsäure entstehen), sowie die nach D. R.-P. 71435 und 76262 (S. 61 und 62) sich bildenden, anstatt mit concentrirter Schwefelsäure auf 130°, mit concentrirtem Ammoniak einige Stunden auf 175 bis 180° C. erhitzt, so gehen sie gleichfalls in blaue, in Wasser schwer lösliche Farbstoffe über, die sich von den Ausgangsproducten durch eine grünere Nüance unterscheiden[2]).

Ganz ähnliche Producte werden erhalten, wenn an Stelle von Ammoniak substituirte Ammoniakbasen (Methylamin, Diäthylamin, aromatische Amine) verwendet werden[3]).

Während somit zahlreiche Oxyanthrachinone mit Ammoniak leicht unter Bildung von neuen stickstoffhaltigen Farbstoffen reagiren, ist dieses bei Anilin, seinen Homologen und Analogen nicht der Fall. Diese treten erst in Reaction bei Gegenwart von Condensationsmitteln, wie Borsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Benzoësäure, Essigsäure, Chlorzink u. s. w.[4]), oder ohne solche, wenn die Temperatur entsprechend erhöht wird[5]), doch verläuft der Proceß schwieriger und langsamer.

Dabei findet Ersatz von Hydroxylgruppen durch Aminreste statt.

Zur Verwendung können gelangen: Chinizarin, Purpurin, Oxyanthrapurpurin, Oxyflavopurpurin, Anthrachrysон, Alizarinbordeaux, Alizarinhexacyanin, Hexaoxyanthrachinon, ferner Substitutionsproducte derselben, wie Nitro- und Amidopurpurin, β-Nitroalizarinbordeaux, ferner α-Nitroalizarin, p-Dinitroanthrarufin, Dinitroanthrachrysон und Dinithroanthrachrysondisulfosäure (besonders diejenigen Nitrooxyanthrachinone, welche eine NO_2-Gruppe in Para-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 73942 vom 20. Januar 1892; 11. Zus. zu Nr. 62018; Engl. Pat. Nr. 1657 (1892); Französ. Pat. Nr. 219069, Zus. (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 77721 vom 24. Juli 1892 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [3]) D. R.-P. Nr. 90720 vom 9. August 1892; Zus. zu Nr. 77721 (Badische Anilin- und Sodafabrik). — [4]) D. R.-P. Nr. 86150 vom 14. October 1894 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 23927 (1894); Französ. Pat. Nr. 243315 und Nr. 243316. — [5]) D. R.-P. Nr. 86539.

stellung zu einer OH-Gruppe enthalten)[1]), ferner Leukochinizarin I und Leukochinizarin II[2]) u. s. w.; und an Aminen: Anilin, o- und p-Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidine, Kresidine, α- und β-Naphtylamin, m- und p-Phenylen- bezw. Tolylendiamin, Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, p-Diamidodiphenylmethan.

Im Allgemeinen entsteht kein einheitliches Product, vielmehr meistens ein Gemenge von Körpern, welche in verschiedenem Grade substituirte Derivate des betreffenden Oxyanthrachinons darstellen; so erhält man z. B. beim Erhitzen von Purpurin mit Anilin und salzsaurem Anilin hauptsächlich ein Monosubstitutionsproduct, während unter sonst gleichen Umständen, aber bei Ersatz des salzsauren Anilins durch Borsäure, sich vorwiegend ein Disubstitutionsproduct bildet:

$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_{14}H_5O_2(OH)_2 . NH . C_6H_5$$
$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + 2\,C_6H_5NH_2 = 2\,H_2O + C_{14}H_5O_2(OH)(NH . C_6H_5)_2.$$

Die neuen Producte unterscheiden sich von den Oxyanthrachinonen dadurch, daß ihre Farbe mehr oder minder stark nach Blau oder Grün verändert ist. Sie sind zum Theil direct Farbkörper oder werden durch Sulfiren oder Nitriren in Farbstoffe umgewandelt.

Eine Anzahl solcher Producte ist nachstehend aufgezählt:

Farbstoff aus	Lösung in Anilin	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach Zusatz von Borsäure
1 Mol. Chinizarin + 1 Mol. p-Toluidin	blau	blaugrün	grünlichblau
1 Mol. Chinizarin + 2 Mol. p-Toluidin (Chinizaringrün)	grün	violett	violett
1 Mol. Purpurin + 1 Mol. Anilin	bläulichroth	rothviolett	blaugrün
1 Mol. Purpurin + 2 Mol. Anilin	violettblau	grünlichblau	violett
1 Mol. Purpurin + 1 Mol. p-Toluidin	bläulichroth	rothviolett	blaugrün
1 Mol. Purpurin + 2 Mol. p-Toluidin	violettblau	grünlichblau	violett
Purpurin + β-Naphtylamin (directes Product)	violett	violett	blau

[1]) D. R.-P. Nr. 89090 vom 25. Juni 1895; 2. Zus. zu Nr. 86150 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 91149 vom 13. October 1895 (Bayer); 3. Zus. zu Nr. 86150.

Farbstoff aus	Lösung in Anilin	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach Zusatz von Borsäure
Purpurin + p-Phenylendiamin (directes Product)	blau	schmutzigviolett	schmutzigviolett
1 Mol. Purpurin + 1 Mol. Benzidin (directes Product)	rothviolett	violett	schmutziggrün
1 Mol. Purpurin + 2 Mol. Benzidin (directes Product)	grünlichblau	blau	blau
Purpurin + Diamidodiphenylmethan	mißfarbig	bläulichroth	bläulichroth
Alizarinbordeaux + Anilin (Farbstoff A)	grünblau	schmutziggrün	rein grünblau
Alizarinbordeaux + Anilin (Farbstoff B)	blauroth	rein blau	rein blau
Alizarinbordeaux + α-Naphtylamin (directes Product)	schmutzigviolett	blau	blau
Alizarinbordeaux + β-Naphtylamin (directes Product)	violett	violettblau	violettblau

Die Monosubstitutionsproducte können statt mit den gleichen Aminen auch mit einem beliebigen anderen Amine condensirt werden; es entstehen dadurch Disubstitutionsproducte, welche die Reste von verschiedenen Aminen enthalten[1]). Ist das angewandte Oxyanthrachinon symmetrisch constituirt, wie z. B. das Chinizarin, so ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die verschiedenen Aminreste eingeführt werden, es entsteht in beiden Fällen ein und dasselbe Disubstitutionsproduct. Ist aber das angewandte Oxyanthrachinon unsymmetrisch constituirt, wie z. B. das Purpurin, so erhält man bei verschiedener Reihenfolge der Einführung der Aminreste verschiedene isomere Disubstitutionsproducte.

So bildet sich z. B. aus 1 Mol. Purpurin, 1 Mol. Anilin (in erster Stelle) und 1 Mol. β-Naphtylamin (in zweiter Stelle) ein in dunkelbraunen, stark glänzenden Blättern krystallisirender Körper, der sich in Anilin und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, während dem durch Einwirkung von 1 Mol. Purpurin auf 1 Mol. β-Naphtylamin (in erster Stelle) und 1 Mol. Anilin (in zweiter Stelle) ein vom vorigen ver-

[1]) D. R.-P. Nr. 86539 vom 24. Februar 1895; Zus. zu Nr. 86150 (Bayer).

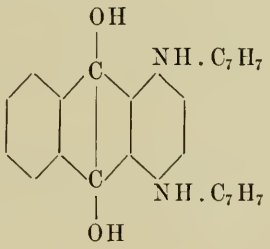
schiedenes Product erhalten wird, das metallglänzende Krystalle darstellt. Die Lösung desselben in Anilin ist violettblau, diejenige in concentrirter Schwefelsäure grünlichblau.

Leukooxyanthrachinone können unter analogen Bedingungen, wie die Oxyanthrachinone selbst, mit aromatischen Aminen condensirt werden (siehe S. 80). Eine Neuerung in der Darstellung solcher Derivate besteht in der Behandlung der betreffenden Leukokörper (wie Leukochinizarin II = Chinizarinhydrür, Leukoalizarinbordeaux, Leukopentacyanin) mit Aminen einem Condensationsmittel unter gleichzeitiger Mitwirkung eines Oxydationsmittels (freier Sauerstoff, Oxyanthrachinone)[1]). Z. B. 10 kg Leukoalizarinbordeaux, 20 kg Alizarinbordeaux, 300 kg p-Toluidin, 20 kg Borsäure werden auf dem Wasserbade unter Zutritt der Luft so lange erhitzt, bis sich die grüne Farbe der Schmelze nicht mehr weiter ändert.

Chinizaringrün bildet sich durch Erhitzen eines Gemisches von Chinizarinhydrür, Chinizarin (als Oxydationsmittel) und Borsäure auf 110 bis 130°. Der Vorgang ist so zu erklären, daß sich das aus dem Chinizarinhydrür zuerst gebildete Leukochinizaringrün durch das Chinizarin zu Chinizaringrün oxydirt, wobei das Chinizarin selbst zu seiner Leukoverbindung reducirt wird, welche nun mit p-Toluidin weiter reagirt unter Bildung einer neuen Menge Leukochinizaringrün. Dieser Proceß wiederholt sich so lange, als noch unangegriffenes Chinizarin vorhanden ist.

Die Leukoverbindungen dieser stickstoffhaltigen Farbstoffe selbst können erhalten werden, wenn man die Leukoderivate der Oxyanthrachinone mit den betreffenden Mono- oder Diaminen bei Abschluß der Luft mit oder ohne Zusatz eines geeigneten Condensationsmittels und mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels (wie Alkohol, Benzol u. s. w.) erhitzt[2]).

So entsteht z. B. aus Chinizarinhydrür (Leukochinizarin II), p-Toluidin und Borsäure beim Erhitzen im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom Leukochinizaringrün von der Formel:



An Stelle der Leukoderivate der Oxyanthrachinone können die letzteren selbst unter Zusatz von Reductionsmitteln (Zinkstaub, Eisen, Zinnoxydulsalzen u. s. w.) verwendet werden; so geht z. B. Chinizarin beim Erhitzen mit

[1]) D. R.-P. Nr. 91150 vom 11. März 1896 (Bayer); 4. Zus. zu Nr. 86150. — [2]) D. R.-P. Nr. 91152 vom 11. März 1896 (Bayer).

p-Toluidin, Zinnchlorür und Borsäure in einer Kohlensäureatmosphäre auf 80 bis 100° in Leukochinizaringrün über [1]).

Wendet man schwach wirkende Condensationsmittel an, so kann der Vorgang so geleitet werden, daß — sowohl aus den Oxyanthrachinonen wie aus deren Leukoverbindungen — Monoanilide (resp. homologe) der Leukooxyanthrachinone entstehen [2]).

Durch Einwirkung von primären, aromatischen Aminen auf die in D. R.-P. Nr. 67102, 71435 und 87729 beschriebenen wasserlöslichen Producte (siehe S. 61, 62) bei 190 bis 210°, bis dieselben in angesäuertem Wasser schwer löslich geworden sind, werden ebenfalls neue Farbstoffe erhalten [3]).

Sulfosäuren aus stickstoffhaltigen Oxyanthrachinonderivaten. Das Ammoniakderivat aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther und verwandte Körper lassen sich in Sulfosäuren überführen, die vorgebeizte Wolle blauer färben als Alizarinbordeauxsulfosäure [4]).

Alizarincyanin G, wie die ihm analogen, von Flavo- und Anthrapurpurin abstammenden Producte werden von rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen von 90 bis 150° in Sulfosäuren übergeführt, welche gebeizte Wolle in lebhafteren und klareren Tönen anfärben, als die nicht sulfirten Producte [5]). Mit Thonerdebeizen erhält man blaue, mit Chrombeizen grünblaue Färbungen, die sehr walkecht sind.

Man kann auch die Amidirung und Sulfirung in einen einzigen Proceß zusammenziehen durch Behandeln von Alizarinbordeaux in ammoniakalischer Lösung und in Gegenwart von schwefliger Säure mit überschwefelsauren Salzen [6]). Z. B. 50 kg Alizarinbordeauxpaste (20-procentig) werden in 1500 Liter Wasser und 300 kg Ammoniak (von 20 Proc.) gelöst und darauf mit 30 kg Ammoniumbisulfit und einer Lösung von 18 kg überschwefelsaurem Ammoniak in 100 Liter Wasser versetzt, hierauf auf 40 bis 50° erwärmt, bis eine Probe eine klare Lösung der Sulfosäure giebt. Dann wird zum Kochen erhitzt, mit Schwefelsäure angesäuert und nach dem Erkalten die Sulfosäure mit Kochsalz oder Chlorkalium gefällt. Diese stellt ein dunkles Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit blaurother Farbe löst und chromgebeizte Wolle blau anfärbt.

Durch Behandeln der Oxyanthrachinonsulfosäuren mit primären aromatischen Aminen lassen sich neue Farbstoffe gewinnen. Chinizarinsulfosäure geht beispielsweise in eine wasserlösliche Verbindung über, während aus Pur-

---

[1]) Pat.-Anm vom 23. März 1896; F. Nr. 8961, Zus. D. R.-P. Nr. 91152. — — [2]) Pat.-Anm. F. Nr. 9347 vom 18. August 1896; Zus. zu Pat.-Anm. F. Nr. 9089 (Bayer). — [3]) Pat.-Anm. B. Nr. 13575 vom 8. August 1892; Zus. zu Nr. 77721 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [4]) D. R.-P. Nr. 65650 vom 13. December 1890; Zus. zu Nr. 61919; Engl. Pat. Nr. 1883 (1891); Französ. Pat. Nr. 206564, 5. Zus. — [5]) D. R.-P. Nr. 65569 vom 13. December 1890; 2. Zus. zu Nr. 62019; Engl. Pat. Nr. 1883 (1891); Französ. Pat. Nr. 206564, 5. Zus. — [6]) D. R.-P. Nr. 82346 vom 18. November 1893; 5. Zus. zu Nr. 62019.

purinsulfosäure, wahrscheinlich unter Abspaltung des Schwefelsäurerestes, ein in Wasser unlöslicher Körper entsteht[1]).

Die Condensationsproducte von Oxyanthrachinonen und primären aromatischen Aminen[2]) liefern beim Behandeln mit Sulfirungsmitteln Sulfosäuren, welche chromirte Wolle violett, blau, grün, violettschwarz bis grünschwarz färben. Die in saurem Bade erzeugten Färbungen lassen sich mit Metallsalzen beliebig nüanciren[3]).

Werden die Leukoverbindungen, welche aus Oxyanthrachinonen und Aminen dargestellt werden können (siehe S. 83) mit sulfirenden Agentien behandelt, so bilden sich Sulfosäuren[4]). Leukochinizaringrün verwandelt sich z. B. beim Vermischen mit der 5- bis 10-fachen Menge Oleum von 10 bis 20 Proc. SO_3-Gehalt und Stehenlassen bis eine in Wasser gegossene Probe sich vollständig löst, in Leukochinizaringrünsulfosäure um.

Durch Oxydation dieser Leukosulfosäuren entstehen Farbstoffe, welche den beim Sulfiren der Condensationsproducte von Oxyanthrachinonen und aromatischen Aminen sich bildenden analog sind[5]). Da die Schwefelsäure sowohl sulfirend wie oxydirend wirkt, kann der Proceß in eine einzige Operation vereinigt werden.

Die Leukosulfosäuren können auch in saurem Bad auf der Faser fixirt und dann auf dieser durch Oxydation in die entsprechenden Farbstoffe übergeführt werden[5]).

Unter der Bezeichnung „Alizarincyanine" befinden sich im Handel außer dem bereits erwähnten Alizarincyanin R (S. 58) eine größere Zahl von Farbstoffen, welche die Marken 2R, 3R, RA, RA extra, 3RA, RG, G, G extra, GG, WRR, WRB, GS extra, 3RS, RS, R extra, RR, P führen und zum Theil aus stickstoffhaltigen, zum Theil aus stickstofffreien Anthracenderivaten bestehen.

Alizarincyanin G in Teig stellt eine schwarze, in Wasser unlösliche Paste dar, die sich in Alkohol mit blauvioletter, in Natronlauge oder Ammoniak mit grünblauer und in concentrirter Schwefelsäure mit johannisbeerrother Farbe auflöst.

Der Farbstoff bildet sich beim Behandeln des bei der Darstellung von Alizarinpentacyanin R auftretenden Zwischenproductes mit Ammoniak (D. R.-P. Nr. 62505, S. 54).

Alizarincyanin G eignet sich besonders zum Färben von mit Fluorchrom gebeizten oder mit Kaliumbichromat angesottener Wolle. Dabei entstehen grünstichig blaue Färbungen, die sich durch große Licht- und Alkaliechtheit auszeichnen. Mit Thonerde präparirte Wolle wird blau gefärbt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 86539. — [2]) D. R.-P. Nr. 86150. — [3]) D. R.-P. Nr. 84509 vom 14. October 1894 (Bayer). — [4]) Pat.-Anm. F. Nr. 9273 vom 11. März 1896 (Bayer). — [5]) Pat.-Anm. F. Nr. 8922 vom 11. März 1896 (Bayer). Zus. D. R.-P. Nr. 84509.

Alizarincyaninschwarz G und Alizarinblauschwarz sind Farbstoffe, welche wahrscheinlich zu den Dichinonen gehören.

Alizarincyaninschwarz G stellt eine dunkelbraune, in Wasser unlösliche Paste dar. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure entsteht eine violettrothe Lösung; überschüssige Salzsäure scheidet orangerothe Flocken ab. Natronlauge fällt aus der salzsauren Lösung schwärzliche Flocken.

Der trockene Farbstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung scheidet beim Verdünnen orangerothe Flocken ab. Er liefert auf Chrombeizen ein sehr licht- und walkechtes Schwarz.

Anthrachinolinchinone.

Beim Studium der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf die Farbstoffe der Anthracenreihe erhielt Prud'homme[1]) neue Körper mit färbenden Eigenschaften. Während aus Alizarin hierbei ein Product entsteht, welches in seinen Eigenschaften dem Ausgangsmateriale sehr ähnlich ist, bilden sich aus β-Mononitroalizarin zwei Farbstoffe; der eine färbt Thonerdebeizen catechubraun, der andere violett und Eisenbeizen blau. Angeregt durch diese Versuche, arbeitete Brunck[2]) ein Verfahren zur Darstellung des blauen Farbstoffs aus, der dann auch von der Badischen Anilin- und Sodafabrik anfangs 1878 unter dem Namen „Alizarinblau" in den Handel gebracht und namentlich als Ersatz des Indigo empfohlen wurde. Die Erfindung erregte damals in Interessentenkreisen berechtigtes Aufsehen, denn schon die ersten Versuche zur Anwendung, namentlich im Kattundruck, erweckten große Hoffnungen[3]). Der hohe Preis, die Concurrenz, welche dem neuen Producte im Methylenblau erwuchs, die relative Lichtunechtheit[4]) drängten den Farbstoff vorübergehend in den Hintergrund. Als es aber den rastlosen Bemühungen Brunck's gelang, die Darstellungsmethode zu vervollkommnen und damit den Farbstoff zu verbilligen und ihn schließlich in eine Form zu bringen, welche eine viel leichtere Application ermöglichte, wurde das Interesse der Färber und Drucker für den Körper neuerdings geweckt und ihm in steigendem Maße dauernd erhalten.

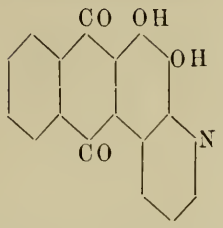
Inzwischen gelang es auch Gräbe[5]), die Zusammensetzung, Constitution und Bildungsweise des Alizarinblau aufzuklären. Danach ist es als Dioxyanthrachinolinchinon aufzufassen, besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ und verhält sich demnach zum Alizarin wie das Chinolin zum Benzol. Die Entstehung erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$$

Die Constitution wird durch folgendes Schema veranschaulicht:

---

[1]) Bull. de la soc. ind. d. Mulhouse 1877, p. 493. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11**, 522 (1878). — [3]) H. Köchlin und Prud'homme, Bull. de la soc. ind. d. Mulhouse 1878 (48), p. 667; Witz, Bull. de la soc. ind. de Rouen 1878, p. 82. — [4]) Witz, Bull. de la soc. ind. de Rouen 1878, p. 572. [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11**, 522, 1646 (1878); ibid. **12**, 1416 (1879); ibid. **15**, 1783 (1882); Ann. Chem. Pharm. 1880, S. 201, 333.



Die Bildung des Alizarinblau ist das erste Beispiel der Synthese eines Chinolinderivates aus Glycerin und einer stickstoffhaltigen aromatischen Verbindung. Die Erkenntniß dieser Thatsache, die wir den Untersuchungen Gräbe's verdanken, führte in der Folge zu der Skraup'schen Synthese des Chinolins aus Glycerin, Nitrobenzol und Anilin.

Reines Alizarinblau krystallisirt aus heißem Benzol in bräunlichrothen Nädelchen, die bei 270° schmelzen und sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur schwer lösen. Es besitzt basische und saure Eigenschaften und bildet mit Säuren braunrothe Salze, die durch Wasser zersetzt werden; mit Basen entstehen saure blau gefärbte und neutrale grün gefärbte Salze, die in Wasser schwer oder unlöslich sind. Die Aluminium- und Chromverbindungen sind violettblau bezw. blau gefärbt. Durch Behandeln mit Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren und eine Aetherschwefelsäure; mit Benzoylchlorid bildet sich Dibenzoylalizarinblau[1]), $C_{17}H_7NO_2(OCOC_6H_5)_2$. Wird Alizarinblau mit starkem wässerigen Ammoniak auf 200° erhitzt, so erhält man das Amid des Alizarinblau, $C_{17}H_7NO_2(OH)(NH_2)$, das bei 255° schmilzt[1]).

Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert das Alizarinblau Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$, bei der Oxydation Phtalsäure. Reductionsmittel erzeugen in alkalischer Lösung eine Leukoverbindung, die durch den Sauerstoff der Luft wieder zum Farbstoff oxydirt wird.

Die alkoholische, ammoniakalische Lösung des Alizarinblau zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum[2]).

Ueber die Darstellung des Alizarinblau sind von Koch[3]), Auerbach[4]) und Witz[5]) Angaben gemacht worden, nach denen jedoch nicht die besten Ausbeuten zu erzielen sind. Zudem verläuft die Reaction meist sehr heftig. Letzteres ist zu vermeiden, wenn man beispielsweise wie folgt verfährt.

40 kg β-Nitroalizarin in Teig von 17,5 Proc. Trockengehalt werden mit 3,5 kg Glycerin und 3,5 kg Schwefelsäure von 66° B. in einer Marmitte innig gemischt und während ca. 30 Stunden im Oelbade auf 175° C. erwärmt. Ist die Masse eingetrocknet, so versetzt man mit 3,5 kg Glycerin und 3,5 kg Schwefelsäure von 66° B., welche mit 2 Liter Wasser verdünnt worden sind, und hält die Temperatur während 12 bis 15 Stunden auf derselben Höhe. Nun folgt abermals ein dem zweiten gleicher Zusatz an Schwefelsäure und Glycerin; schließlich wird während ca. 8 bis 10 Stunden weiter auf stets die

[1]) Ann. 201, 342. — [2]) Vogel, Berl. Ber. 11, 1371 (1878). — [3]) Monit. scient. 1878, 1163. — [4]) Chem.-Ztg. 3, 525, 682 (1879); „Das Anthracen" von Auerbach, 1880, S. 155. — [5]) Bull. de la soc. ind. de Rouen 1878, p. 82.

gleiche Temperatur erhitzt, bis die Schmelze schön blau und trocken geworden. Darauf muß das Reactionsproduct mit Wasser gut gewaschen werden.

Zweifellos bessere Resultate sind zu erzielen, wenn man an Stelle von β-Nitroalizarin ein Gemenge desselben mit β-Amidoalizarin oder β-Amidoalizarin allein mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure behandelt[1]).

Nach neueren Untersuchungen soll ein Zusatz von Arsensäure als Oxydationsmittel[2]) auf die Ausbeute einen guten Einfluß ausüben. Es werden z. B. 17 Thle. Arsensäure in 150 Thln. Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Abkühlen mit 45 Thln. Glycerin vermischt; man schüttelt unter Kühlung, um Erhitzung zu vermeiden, gut durch einander und trägt nach und nach 30 Thle. β-Amidoalizarin ein und schüttelt abermals gut um, wobei die ganze Masse zu einem röthlichen festen Brei erstarrt. Nun erwärmt man am Rückflußkühler langsam im Oelbade bis 105° und behält diese Temperatur ca. dreiviertel bis eine Stunde bei, während welcher Zeit der feste Brei allmälig erweicht. Es wird wiederum geschüttelt und die Temperatur langsam auf 110° gesteigert. Die Reaction beginnt schon bei 108° und verläuft gelinde und sehr gleichmäßig. Die Flüssigkeit erhitzt sich während der Reaction nur unbedeutend. Nach Beendigung der ersten lebhafteren Reaction, während welcher der Brei in eine dunkelrothe Flüssigkeit übergeht, läßt man den Kolben noch längere Zeit im Oelbade bei ca. 110°, bis die Bläschenbildung auf der Oberfläche der Flüssigkeit fast vollständig verschwunden ist, gießt dann die Flüssigkeit in kaltes Wasser und rührt einige Male kräftig um. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltrirt, viermal mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht (100 ccm Schwefelsäure von ca. 96 Proc. auf 6 Liter Wasser) und heiß filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Salz des Alizarinblau bald krystallinisch ab und sammelt sich am Boden als schwerer brauner Niederschlag. Derselbe wird filtrirt und bis zur neutralen Reaction gewaschen. Hierbei wird das schwefelsaure Salz zersetzt und es hinterbleibt das freie Alizarinblau als blauer Teig.

Zur weiteren Reinigung wird das Blau mit Wasser angeteigt und Borax hinzugefügt, bis die Flüssigkeit bräunlichviolett erscheint. Es wird abermals filtrirt und der blaue Rückstand gewaschen, bis das Waschwasser blau abläuft. Die zurückbleibende Borverbindung des Alizarinblau wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, filtrirt und gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man das Product rein.

Im Handel findet sich der Farbstoff unter der Bezeichnung Alizarinblau X und R, WX und WR (Badische Anilin- und Sodafabrik), Alizarinblau R und GW (Bayer), Alizarinblau A, D, NW, F, R, RR (Höchst). Alizarinblau AB (British Alizarine Company). Das Handelsproduct stellt in der Regel eine blaue Paste (20-procentig) dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich ist. Mit Chromoxyd

[1]) Siehe auch Collin, Bull. de la soc. ind. de Mulhouse vom 14. October 1896; Chem.-Ztg. 92, 925 (1896). — [2]) Berl. Ber. 29, 708 (1896); D. R.-P. Nr. 87334 vom 25. November 1894 (C. A. Knüppel).

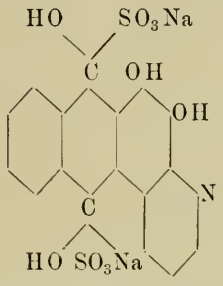
bildet es einen indigoblauen Lack von großer Echtheit, und wird zum Färben und Drucken von Baumwolle, meist in Verbindung mit Chrombeizen, gebraucht.

Anfänglich ist das Blau, nach Art der Indigofärberei, in der Küpe gefärbt worden. Wegen der geringeren Echtheit ist diese Färbeart jedoch längst verlassen.

Die mit Alizarinblau gefärbte Wolle zeichnet sich aus durch große Echtheit gegen Licht, Luft, Walke und Säuren; sie rußt beim Spülen nicht ab und trägt sich nicht weiß, wie küpenblau gefärbte Wolle.

Ein lösliches Natriumsalz des Alizarinblau kommt unter der Bezeichnung Alizarinblau XA (Badische Anilin- und Sodafabrik) und Alizarinblau NA (Bayer) in den Handel, und ist vorzüglich geeignet zum Färben von Wolle in Färbeapparaten.

Alizarinblau S. Wird Alizarinblau mit einer Lösung von Natriumbisulfit einige Zeit sich selbst überlassen, so geht es in Lösung unter Bildung eines Körpers, dem die Formel:



zukommt und der unter dem Namen Alizarinblau S in den Handel gelangt. Dessen Darstellung wurde von Brunck entdeckt und von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik patentirt [1]). Fein vertheiltes Alizarinblau in Teigform (von 10 bis 12 Proc. Trockengehalt) wird mit 25 bis 30 Proc. einer 30° B. starken Lösung von Natriumbisulfit zusammengerührt und die Mischung 8 bis 14 Tage sich selbst überlassen. Filtrirt man diese Lösung, so bleibt im Rückstande unverändertes Alizarinblau, welches von Neuem zu demselben Zweck benutzt werden kann. Im Filtrat kann durch Fällen mit Kochsalz oder durch Verdunsten bei niedriger Temperatur die Bisulfitverbindung des Alizarinblau in fester, krystallinischer Form gewonnen werden.

An Stelle von Natriumbisulfit kann man auch die Sulfite von Ammonium, Calcium, Zink, Aluminium u. s. w. [2]) oder Sulfite organischer Basen (Anilin, Chinolin ꝛc.) oder schweflige Säure selbst [3]), und an Stelle des Alizarinblaus dessen Leukoverbindung anwenden [2]). Die Einwirkung wird beschleunigt,

---

[1]) D. R.-P. Nr. 17295 vom 14. Aug. 1881 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [2]) D. R.-P. Nr. 23003 vom 5. September 1882; Zus. 17695 (Badische Anilin- u. Sodafabrik); Amerik. Pat. Nr. 258530 (H. Brunck); Engl. Pat. Nr. 3603 (1881); Franz. Pat. Nr. 144386; A. Pat. Nr. 261600 (Gürke); Engl. Pat. Nr. 627 (1882); Engl. Pat. Nr. 4531 1881; A. Pat. Nr. 263964 und 263965 (H. Rose). — [3]) D. R.-P. Nr. 54390 vom 30. April 1890; 2. Zus. Nr. 17695 (Badische Anilin- u. Sodafabrik).

wenn Lösungsmittel des Alizarinblau, wie Alkohol, Essigäther, in einer Menge von 10 bis 15 Proc. der Mischung zugesetzt werden.

Die Lösung von Alizarinblau S besitzt braunrothe Farbe und scheidet beim Zusatz von starken Säuren, oder beim Sättigen mit Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen auf ungefähr 70° C. Alizarinblau ab. Man kann dagegen eine Auflösung des Alizarinblau S mit Essigsäure oder Weinsäure, sowie mit Kalk-, Magnesia- und Chromsalzen versetzen, ohne daß bei gewöhnlicher Temperatur Lackbildung erfolgt. Diese Eigenschaft gestattet, die Mischung von Alizarinblau S mit den Farblack bildenden Metallsalzen der Faser in Lösung zuzuführen und durch Dämpfen den blauen Farbstoff in der Faser zu fixiren.

Im Handel findet sich der Farbstoff in Teig- oder Pulverform unter den Bezeichnungen Alizarinblau S, SR, Anthracenblau S, Alizarinblau SW, SRW (Badische Anilin- und Sodafabrik), Alizarine Blue soluble powder (British Alizarine Company).

Die festen Handelsproducte stellen ein dunkelviolettblaues Pulver dar, das in Wasser mit brauner Farbe löslich ist; auf Zusatz von Natronlauge wird die Lösung blaugrün, durch Salzsäure röthlichgelb. Zum Lösen darf nicht zu heißes Wasser angewendet werden, weil sich die Bisulfitverbindung bei 70° zersetzt.

Alizarinblau S eignet sich zum Färben und Drucken aller Gespinnstfasern und wird namentlich mit Chrombeizen fixirt.

Nitroalizarinblau bildet sich durch Einwirkung von wasserfreier Salpeterschwefelsäure auf Alizarinblau [1]). Es stellt ein dunkelgrünlichgraues Pulver dar, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Aus Naphta läßt es sich umkrystallisiren und bildet dann feine Schuppen. Nitroalizarinblau löst sich in Ammoniak mit grüner Farbe und bildet mit Säuren Salze, die aber schon durch Wasser zerlegt werden. Es kann für sich oder mit Bisulfit gelöst zum Färben und Drucken verwendet werden. Die Kalk-, Thonerde-, Chrom- und Eisensalze sind grün.

Amidoalizarinblau entsteht durch Reduction der vorigen Verbindung; es besitzt eine dunkelrothe Farbe und ist, wie die entsprechende Nitroverbindung, in den bekannten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, löst sich dagegen in Ammoniak mit rein blauer Farbe und bildet, zum Unterschied von Nitroalizarinblau, blaue, schwer lösliche Salze. Mit Säuren entstehen Salze, welche ebenfalls durch Wasser zerlegt werden. Amidoalizarinblau ist ein äußerst ausgiebiger Farbstoff, der rothviolette, aber fast doppelt so starke Färbungen liefert, wie das Alizarinblau. Es kann zum Färben und Drucken von Baumwolle sowohl direct, als gelöst mit Bisulfit verwendet werden [2]).

Alizarinblau-α-monosulfosäure bildet sich durch Erhitzen eines Gemisches von Monoamidoalizarin-α-monosulfosäure (aus Anthrachinon-α-disulfosäure) und Mononitroalizarin-α-monosulfosäure (oder einem anderen Nitro-

[1]) D. R.-P. Nr. 59190 vom 17. Januar 1891 (Höchst). — [2]) D. R.-P. Nr. 59190.

körper) mit Glycerin und Schwefelsäure auf 100 bis 150° [1]). Die mit Chrombeizen erzeugten Färbungen sind grünstichiger, als die mit Alizarinblau erzielten.

Alizarinblau-β-monosulfosäure [2]) entsteht durch Behandeln von Amido- oder Nitroalizarin-β-sulfosäure mit Glycerin und Schwefelsäure.

Durch Einwirkung von überschwefelsaurem Ammoniak auf Alizarinblau in Gegenwart von Ammoniak entsteht ein neuer Farbstoff, der auf Chrombeizen grünblaue Nüancen erzeugt [3]). Zu dessen Darstellung vermischt man 100 Thle. Alizarinblaupaste (20-procentiger) mit 100 Thln. Wasser und 400 Thln. Ammoniakflüssigkeit (20-procentiger) und einer Lösung von 16 Thln. überschwefelsaurem Ammoniak in 100 Thln. Wasser und läßt unter zeitweiligem Umrühren 12 Stunden stehen. Unverändertes Alizarinblau wird durch Filtration getrennt; der neue Farbstoff befindet sich in Lösung und fällt durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure aus. Er bildet einen grünblauen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit grünblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe auflöst. In Natronlauge ist er schwer mit grüner Farbe löslich.

Mit Natriumbisulfit wird er in eine wasserlösliche Verbindung übergeführt.

Wie die Polyoxyanthrachinone und deren Sulfosäuren, so lassen sich auch Oxyanthrachinolinchinone und ihre Sulfosäuren leicht mit primären aromatischen Aminen condensiren [4]).

Wird z. B. Alizarinblau mit der zwanzigfachen Menge Anilin in Gegenwart von Borsäure erhitzt, so entsteht ein dunkelgraues, in Natronlauge unlösliches Condensationsproduct, das sich beim längeren Kochen mit Alkalien in seine Componenten spaltet. Chromirte Wolle wird von demselben in blaugrünen Nüancen gefärbt.

Werden diese Producte, soweit sie nicht schon SO_3H-Gruppen enthalten, mit sulfirenden Mitteln behandelt, so gehen sie in Sulfosäuren über. Trägt man z. B. das Condensationsproduct aus Alizarinblau und p-Toluidin in die zwanzigfache Menge von Schwefelsäure (66° B.) ein, so bildet sich eine Sulfosäure, welche sich in Natronlauge mit blaugrüner Farbe auflöst und chromirte Wolle in bedeutend grüneren Tönen anfärbt als Alizarinblau [5]).

Aus β-Amidoalizarin lassen sich nach Orth [6]) blaue Farbstoffe gewinnen durch Condensation mit den Aldehyden der Fettreihe, wie Acetaldehyd, Acroleïn, Formaldehyd [7]) mittelst Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure. Doch scheinen diese Verfahren keine technische Bedeutung erlangt zu haben.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 50164 vom 21. Oct. 1888 (Bayer); Engl. Pat. Nr. 15260 (1888) (erloschen). — [2]) D. R.-P. Nr. 50708 vom 11. November 1888 (Bayer); Zus. zu Nr. 50164 (erloschen). — [3]) D. R.-P. Nr. 79680 vom 15. Sept. 1893 (Bayer). — [4]) D. R.-P. Nr. 86539 vom 24. Febr. 1895; Zus. zu Nr. 86150 (Bayer). — [5]) D. R.-P. Nr. 89862 vom 12. November 1895; Zus. D. R.-P. Nr. 84509 (Bayer). — [6]) D. R.-P. Nr. 62703 vom 14. Jan. 1891 (Höchst). — [7]) D. R.-P. Nr. 68649 vom 23. Mai 1891; Zus. zu Nr. 62703 (Höchst).

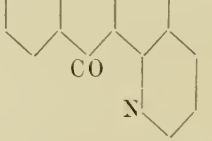
Werden β-Amidoflavopurpurin und β-Amidoanthrapurpurin mit Schwefelsäure, Glycerin und Nitrobenzol erhitzt, so entstehen graue bis schwarze Farbstoffe [1]).

Alizarinschwarz P ist Flavopurpurin-β-chinolin und stellt eine grünlichschwarze Paste dar; ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, löst sich dagegen in Natronlauge mit schmutziggrüner Farbe und dient in der Druckerei und Färberei in Verbindung mit Chrombeizen; chromgebeizte Wolle wird grau bis schwarz gefärbt.

Alizarinschwarz S (Höchst) ist die Bisulfitverbindung des Flavopurpurin-β-chinolins, bezw. des Alizarinschwarz P, und entsteht durch Behandeln des letzteren mit Bisulfitlösung.

Es stellt eine braune Lösung dar, welche durch Zusatz von Natronlauge schwarzviolett wird; Salzsäure erzeugt eine schwarze Fällung. Soll hauptsächlich in der Druckerei Anwendung finden. Mit Chrom gebeizte Wolle und Baumwolle werden in grauen bis schwarzen Tönen angefärbt.

Alizaringrün S [2]). α-Amidoalizarin läßt sich durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz eines Oxydationsmittels, wie z. B. Nitrobenzol, in das entsprechende Alizarin-α-chinolin überführen, dem nachstehende Constitutionsformel zukommt:



Es ist dem Alizarinblau also isomer. Durch Reductionsmittel wird der neue Farbstoff in einen in Alkalien mit gelbbrauner Farbe löslichen Leukokörper übergeführt, welcher durch den Luftsauerstoff schon leicht wieder zu dem Chinolin oxydirt wird.

Durch Destillation mit Zinkstaub im Vacuum entsteht α-Anthrachinolin [3]).

Mit Chrombeizen liefert der Farbstoff auf Baumwolle und Wolle ein schönes Grün, welches sich vor dem mit Cörulein erhältlichen durch größere Reinheit der Farbe auszeichnet.

In Form seiner Bisulfitverbindung kommt er als „Alizaringrün S“ in den Handel und giebt namentlich auf Nickelbeizen grüne Nüancen von bedeutender Echtheit. Das Handelsproduct stellt eine blaurothe Paste oder ein Pulver dar, ist in Wasser leicht mit rothvioletter Farbe löslich, in Alkohol unlöslich.

[1]) D. R.-P. Nr. 54624 vom 11. April 1890 (Höchst); Engl. Pat. Nr. 5780 (1890); Franz. Pat. Nr. 205076. — [2]) D. R.-P. Nr. 67470 vom 6. März 1892 (Höchst); Engl. Pat. Nr. 14717 (1892); Franz. Pat. Nr. 223766. — [3]) Chem.-Ztg. 19, 1229 (1895); D. R.-P. Nr. 87334.

In analoger Weise lassen sich die α-Amido- und α-Nitroverbindungen von Anthrapurpurin und Flavopurpurin in Chinoline überführen [1]).

Anthrapurpurin-α-chinolin besitzt bläulichschwarze Farbe und ist in Wasser unlöslich. Das Ammoniaksalz ist dunkelgrünblau und, wie das bläulichgrüne Natriumsalz, in heißem Wasser sehr schwer löslich.

Flavopurpurin-α-chinolin ist grünlichschwarz und bildet, in Wasser aufgeschlämmt, mit wenig überschüssiger Natronlauge ein auch beim Kochen grauviolett bleibendes Salz, das fast unlöslich ist. Ammoniak giebt eine dunkelbräunlichrothe Verbindung. Starke Lösungen von Mineralsäuren erzeugen rothe, durch Wasser zerlegbare Salze.

Zum Färben und Drucken werden die Bisulfitverbindungen dargestellt, die in Wasser leicht löslich sind und Nüancen erzielen lassen, die denen des Alizarin-α-chinolins gleichen.

Sauerstoffreichere Anthrachinolinchinonfarbstoffe erhielt R. Bohn durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarinblau, einer neuen Methode der directen Einführung von Hydroxyl in den aromatischen Kern, welche von ihm und R. E. Schmidt, wie an andern Orten bereits erwähnt, auch auf das Alizarin und andere Oxyanthrachinone mit großem Erfolg angewendet worden ist (s. S. 45).

Nach den auf die Erfindung bezüglichen Patentschriften [2]) entstehen verschiedene Derivate des Alizarinblau.

Durch gemäßigte Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Alizarinblau bildet sich Alizarinblauschwefelsäure, ein Körper, der sich durch seine Zusammensetzung und sein Verhalten als ein Schwefelsäureester des Alizarinblau kennzeichnet und der durch Säuren in Alizarinblau und Schwefelsäure gespalten wird.

Steigert man die Einwirkung einer rauchenden Schwefelsäure von mäßiger Concentration durch Erhitzen auf Temperaturen über 100°, so entsteht ein beständiges Schwefelsäurederivat, Alizarinblausulfosäure, von der Zusammensetzung einer Monosulfosäure des Alizarinblau.

Durch energische Behandlung mit hochprocentigem Oleum bei niedriger Temperatur wird ein Zwischenproduct erhalten, das nicht, wie die Alizarinblauschwefelsäure, in Alizarinblau zurückverwandelt werden kann, wohl aber durch Säuren (und Alkalien) in einen blaugrünen Farbstoff, Alizarinblaugrün übergeht. (Nach E. R. Schmidt und Gattermann enthält das Alizarinblaugrün eine Monosulfosäure des Monoxyalizarinblau). Der letztere verwandelt sich durch Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf Temperaturen über 100° in Alizaringrün, das der Hauptsache nach aus einer der vorhin erwähnten Verbindung isomeren Sulfosäure, Trioxyanthrachinolinchinonsulfosäure, neben wechselnden Mengen von Tetraoxyanthrachinolinchinon besteht [3]).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 70655 vom 19. Juli 1892 (Höchst); Zus. zu Nr. 67470. — [2]) D. R.-P. Nr. 46654 vom 19. Aug. 1888 (Badische Anilin- u. Sodafabrik); A. Pat. Nr. 399480, Nr. 399481, Nr. 401633, Nr. 401635 (R. Bohn); Engl. Pat. Nr. 14353, Nr. 15121 (1888); Franz. Pat. Nr. 192582; D. R.-P. Nr. 47252 vom 20 Oct. 1888; Zus. zu Nr. 46654 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [3]) E. R. Schmidt u. L. Gattermann, Journ. f. prakt. Chem. 44 (N. F.), 103.

Beim Erhitzen von Alizaringrün mit niedrigprocentiger, rauchender Schwefelsäure wird Alizaringrünsulfosäure erhalten.

Wird Alizaringrün mit der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure von 66° B. auf 200 bis 210° C. erhitzt, bis die Schmelze eine rein blaue Farbe angenommen hat, so entsteht Alizarinindigblau, das ein Gemenge von Pentaoxyanthrachinolinchinon [1]) mit Tetraoxyanthrachinolinchinon und einer vom letzteren derivirenden Sulfosäure darstellt.

Die genauere Kenntniß der bei dieser Reaction sich vollziehenden Vorgänge und der dabei entstehenden Körper verdanken wir den Untersuchungen von C. Gräbe, E. Rob. Schmidt und L. Gattermann [2]).

Aus einer von Muhlert auf Veranlassung von Gräbe ausgeführten Untersuchung ergab sich zunächst, daß diese Farbstoffe sich nicht vom Alizarinblau selbst, d. h. von dem Dioxyanthrachinolinchinon, sondern von Tri- und Tetraoxyderivaten dieses Chinons herleiten.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau bilden sich zuerst schwefelhaltige Zwischenproducte, welche unter Verlust von SO_2 die höher hydroxylirten Derivate liefern (s. S. 44).

Alizaringrün, das wesentlich aus Trioxyanthrachinolinchinonsulfosäure besteht, liefert, wie bereits bemerkt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Gemenge von Tetraoxyanthrachinolinchinon, einer von diesem sich ableitenden Sulfosäure und ein Pentaoxyderivat. Die Reaction scheint also so zu verlaufen, daß zuerst das Grün in das Tetraoxyderivat übergeht, welches weiter in Sulfosäure und dann in Pentaoxyanthrachinolinchinon verwandelt wird, gemäß den Gleichungen:

$$C_{17}H_5O_2N\begin{matrix}(OH)_3\\SO_3H\end{matrix} = C_{17}H_5O_2N(OH)_4 + SO_2$$

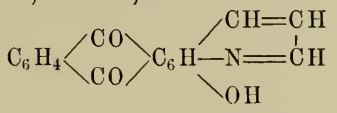
$$C_{17}H_4O_2N\begin{matrix}(OH)_4\\SO_3H\end{matrix} = C_{17}H_4O_2N(OH)_5 + SO_2.$$

	Farbe			
	der freien Verbindung	der Alkalisalze	des Sulfates	der Lösungen in concentr. Schwefelsäure
Anthrachinolinchinon . .	gelb	—	gelb	gelb
Oxyanthrachinolinchinon	ziegelroth	violett	gelbbraun	gelbbraun
Dioxyanthrachinolinchinon	bräunlich-violett	blau oder grün	roth	roth
Trioxy- „	blauviolett	blau oder grün	roth	blauviolett
Tetraoxy- „	blau	blau	dunkelroth	blau
Pentaoxy- „	blau	blau	violett	blau

[1]) E. R. Schmidt u. L. Gattermann, Journ. f. prakt. Chem. 44 (N. F.), 103. — [2]) C. Gräbe, Berl. Ber. 23, 3739 (1890); 24, 2297 (1891); C. Gräbe u. A. Philips (Ann. Chem. Pharm. 276, 21); E. Rob. Schmidt u. L. Gattermann, Journ. f. prakt. Chem. 44 (N. F.), 103.

Die Farbe der Hydroxylderivate in freiem Zustande wie in Form der Salze wird um so dunkler, je mehr Hydroxyle eintreten, und geht allmählich von Gelb in Roth, Violett und Blau über, wie vorstehende Zusammenstellung zeigt.

Das Oxyanthrachinolinchinon:

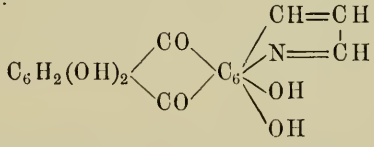


wurde von Gräbe und A. Philips durch Diazotiren von Alizarinblauamid und Verkochen der sauren Flüssigkeit als ein gelbbrauner, in Wasser unlöslicher Körper erhalten. Dieser löst sich wenig in Aether und Benzol mit gelbbrauner Farbe, etwas reichlicher in Eisessig und Alkohol. Er krystallisirt in ziegelrothen Prismen und schmilzt bei 208°.

Trioxyanthrachinolinchinon (Oxyalizarinblau) kann aus dem in Nitrobenzol unlöslichen Theil des rohen Alizaringrün sowohl durch Sublimation wie durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° gewonnen werden (Gräbe und Philips). Das Zerfallen der im Alizaringrün enthaltenen Sulfosäure beim Erhitzen entspricht genau dem Verhalten der Alizarinsulfosäure [1]). Besser erhält man diese Verbindung nach Schmidt und Gattermann [2]) durch Erhitzen von Alizarinblaugrün mit Salzsäure oder Schwefelsäure.

Oxyalizarinblau krystallisirt aus Nitrobenzol in kupferglänzenden Blättchen und ist ebenfalls löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig. Beim Erhitzen bildet es einen orangerothen Dampf und beim Sublimiren blauviolette Nadeln; concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine blauviolette Lösung, Wasser fällt daraus das rothe Sulfat. Beim Erwärmen mit Aetzalkalien löst es sich mit blauer Farbe, ein Ueberschuß fällt die entsprechenden Salze. Das Spectrum der Lösung in alkoholischem Ammoniak ist beinahe dasselbe wie von Alizarinblau. Vom letzteren unterscheidet es sich in charakteristischer Weise durch das Verhalten gegen wässeriges Ammoniak: Alizarinblau löst sich leicht schon in der Kälte, während das Trioxyanthrachinolinchinon sich darin weder kalt noch beim Erwärmen löst. Seiner Constitution nach ist es ein 3, 4, 5- oder 3, 4, 8-Trioxyanthrachinolinchinon.

Tetraoxyanthrachinolinchinon (Dioxyalizarinblau):



findet sich in geringer Menge im technischen Alizaringrün und Alizarinindigblau. Letzteres enthält dasselbe auch noch in Form einer Sulfonsäure. Identisch mit ihm ist der von R. E. Schmidt und Gattermann [3]) aus Chinalizarin bezw. Alizarinbordeaux (durch Nitriren und Ueberführen des Nitroproductes

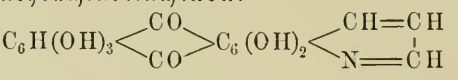
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 573. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 44 (N. F.), 106. — [3]) R. E. Schmidt u. L. Gattermann, Journ. f. prakt. Chem. 44 (N. F.), 103, (1891); D. R.-P. Nr. 58480 vom 10. Juni 1890 (Bayer).

in das entsprechende Chinolinderivat) erhaltene Körper. Nach dieser Synthese ist diese Verbindung das 3, 4, 5, 8-Tetraoxyanthrachinolinchinon.

Der Farbstoff ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol unlöslich und wenig löslich in heißem Chloroform, am besten in heißem Nitrobenzol. Auch in wässerigem Ammoniak ist er unlöslich; Natron- und Kalilauge dagegen liefern blaue Lösungen, aus denen ein Ueberschuß von Alkali die blauen Salze fällt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schön blauer Farbe; bei Zusatz von Wasser scheidet sich das Sulfat in Form dunkelrother Krystalle aus. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Beim Erhitzen verwandelt sich der Körper in einen violetten Dampf und sublimirt in indigoblauen Nädelchen.

Dieses Chinolinderivat läßt sich durch Oxydation in einen, der Classe der Anthradichinone angehörenden Farbstoff überführen [1]).

Pentaoxyanthrachinolinchinon:



ist das letzte Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Alizarinblau und bildet den in Nitrobenzol löslichen Bestandtheil des Alizarinindigblau. Die Hydroxyle nehmen wahrscheinlich die Stellung 3, 4, 5, 6, 8 oder 3, 4, 5, 7, 8 ein. Zu dessen Darstellung wird der rohe Farbstoff (nicht die im Handel befindliche Bisulfitverbindung) gut getrocknet und mit Nitrobenzol einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Aus dem Filtrat krystallisiren beim Erkalten dunkelblaue Krystalle. Pentaoxyanthrachinolinchinon läßt sich nicht sublimiren, es verkohlt. Alkohol, Aether und Benzol lösen es kaum, Eisessig in geringer Menge beim Kochen; das beste Lösungsmittel ist Nitrobenzol.

Wässeriges und alkoholisches Ammoniak lösen es mit blauer Farbe, ebenso Kali- und Natronhydrat; ein Ueberschuß der letzteren fällt die blauen Salze.

Pentaoxyanthrachinolinchinon liefert, wie überhaupt die höher hydroxylirten Derivate des Alizarinblau, bei der Oxydation mit Salpetersäure Chinolinsäure (α, β-Pyridindicarbonsäure), während Alizarinblau bei der Oxydation Phtalsäure giebt. Tritt also Hydroxyl in den sauerstofffreien Kern des Alizarinblau ein, so wird derselbe durch Oxydation zerstört und es bleibt das Pyridin als der widerstandsfähige Kern zurück. Damit ist auch ein Beweis erbracht, daß der Eintritt von Hydroxyl bezw. Sulfoxylgruppen immer im Benzol und nicht im Pyridin erfolgt.

Unter den Bezeichnungen Alizaringrün S und Alizarinindigblau S bringt die Badische Anilin- und Sodafabrik Farbstoffe in den Handel, welche nach den Angaben der Patentschrift in folgender Weise dargestellt werden.

Alizaringrün S. 10 kg trockenes und fein gepulvertes Alizarinblau werden unter Vermeidung von Temperaturerhöhung vorsichtig im Verlaufe von acht Stunden in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydrid ein-

[1]) D. R.-P. Nr. 68113 vom 27. Febr. 1891; 5. Zus. zu Nr. 62018; Engl. Pat. Nr. 4871 (1891); Franz. Pat. 6. Zus. zu Nr. 206564 (Bayer).

getragen. Zur Vervollständigung der Reaction rührt man die Lösung dann noch weitere fünf Stunden bei ca. 50° C. Die Schmelze wird mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. vermischt und nun langsam auf 120 bis 125° C. erhitzt. Nach achtstündigem Erwärmen wird dann in Wasser eingetragen, aufgekocht und nach dem Abkühlen bis auf 50° filtrirt, gewaschen und gepreßt.

Durch Behandeln mit schwefligsauren Alkalien wird das Alizaringrün in ähnlicher Weise wie das Alizarinblau in eine leicht lösliche Verbindung, Alizaringrün S, übergeführt.

Alizaringrün S bildet eine gelbbraune Flüssigkeit und wird zum Färben und Drucken von Baumwolle, Wolle und Seide mit Chrombeizen behufs Erzielung blaugrüner Nüancen angewendet. Es besteht vorwiegend aus den Bisulfitverbindungen von Tri- und Tetraoxyanthrachinolinchinon und deren Sulfosäuren.

Alizaringrün SW in Teig und in Pulver wird speciell für Wollfärberei und -druckerei ausgegeben.

Alizarinindigblau S ist die Natriumbisulfitverbindung von Alizarinindigblau und entsteht z. B., wenn man Alizaringrün mit der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure von 66° B. so lange auf 200 bis 210° C. erhitzt, bis die Schmelze eine rein blaue Farbe angenommen hat. Man trägt das Reactionsproduct in Wasser ein, filtrirt den Niederschlag und führt ihn in die wasserlösliche Bisulfitverbindung über.

Alizarinindigblau S bildet eine dunkle, gelblichrothe Flüssigkeit, giebt mit Chrombeize grünlichgraue, dem Indigo ähnliche Töne und kann zum Färben und Drucken angewendet werden.

Für Wolle eignen sich die Marken Alizarinindigblau SW, SMW in Teig und Pulver. Das Handelsproduct stellt ein Gemenge der Natriumbisulfitverbindungen des Pentaoxyanthrachinolinchinons mit Tetraoxyanthrachinolinchinon und dessen Sulfosäure dar.

Zur Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinolinchinone kann man auch folgendermaßen verfahren [1]). Gleiche Theile trockenes Alizarinblau und krystallisirte Borsäure werden mit der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure von 66° B. auf 260 bis 270° C. erhitzt. Die Reaction geht unter Blaufärbung der Schmelze vor sich und ist beendet, wenn die Farbe der Schmelze sich nicht weiter nach blau hin ändert und die heftige Schwefligsäureentwickelung nachgelassen hat. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe besteht aus einem Gemenge von Di- und Trioxyalizarinblau.

An Stelle von Alizarinblau können die β-Chinolinderivate von Flavo- und Anthrapurpurin und die α-Chinolinderivate des Alizarins, Flavo- und Anthrapurpurins und Sulfosäuren dieser Chinolinderivate der gleichen Reaction unterworfen werden.

Amidirte Farbstoffe, welche auf Beizen blaugrüner, bezw. grüner färben, als die entsprechenden nicht amidirten Ausgangsproducte, werden erhalten

[1]) D. R.-P. Nr. 81961 vom 18. Jan. 1894; 3. Zus. zu Nr. 81481 (Bayer).

durch Einwirkung von Ammoniak auf Polyoxyanthrachinolinchinone mit mindestens drei Hydroxylgruppen [1]). So liefern Alizarinblaugrün, Alizaringrün und Alizarinindigblau unter den angegebenen Verhältnissen Producte mit folgenden Eigenschaften:

	Lösung in		Färbung auf	
	concentrirter Schwefelsäure	Natronlauge	thonerdegebeizte Wolle	chromgebeizte Wolle
Alizarinblaugrün . . .	braungelb	grünblau	blaugrün	blaustichiggrün
Alizaringrün	gelblicholive	grün	„	grün
Alizarinindigblau . . .	schmutzigroth-braun	blaugrün	blaugrau	blaugrün

Di- und Trioxyalizarinblau lassen sich in bekannter Weise (siehe S. 74) in Chinone überführen [2]), die mit Phenolen condensirt werden können. Dabei entstehen neue Farbstoffe, von denen einige mit ihren wichtigeren Eigenschaften sich nachstehend erwähnt finden.

Farbstoff aus		Lösung in			Färbung auf Wolle	
		concentrirter Schwefelsäure	Sodalösung	Natronlauge od. Ammoniak	mit Thonerdebeizen	mit Chrombeize
dem Chinon des Dioxyalizarinblau +	Salicylsäure	blau	blaugrün	blaugrün	blaugrau	graublau
	p-Oxybenzoësäure	blau	grünlichblau	grünlichblau	blaugrau	graublau
	o-Kresotinsäure	blau	blaugrün	blaugrün	blaugrau	graublau
dem Chinon des Alizarinindigblau + Salicylsäure		violett	bläulichgrün	blaugrün	grüngrau	graugrün

[1]) D. R.-P. Nr. 72204 vom 16. April 1891 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 71306 vom 3. Juli 1891; Zus. zu Nr. 70234; Engl. Pat. Nr. 13677 (1891); Franz. Pat. Zus. zu Nr. 213577.

Anhang.

Die Farbstoffe der Gruppe des Galleïns, welche ihrer Constitution und ihren Eigenschaften nach hier angereiht werden könnten, sind an einem anderen Orte abgehandelt [1]).

Farbstoffe aus Dinitronaphtalin.

Naphtazarin.

Im Jahre 1886 entdeckte R. Bohn, daß das bereits 1861 von Roussin dargestellte Naphtazarin eine Natriumbisulfitverbindung liefert, die auf Chrombeizen echte schwarze Lacke erzeugt.

Zur Darstellung des Farbstoffes [2]) wird fein vertheiltes Naphtazarin, am besten in 10-procentiger Paste, mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht an Natriumbisulfitlösung von 30 bis 40° B. gemischt und einige Tage bei 50 bis 70° sich selbst überlassen. Die filtrirte Lösung enthält die Bisulfitverbindung, die man durch Eindampfen oder durch Aussalzen in fester Form gewinnen kann. Der Farbstoff ist gegen verdünnte Säuren sehr beständig, wird aber durch kohlensaure Alkalien in der Wärme und durch kaustische Alkalien schon in der Kälte zersetzt; durch Ansäuern einer solchen alkalischen Lösung setzt sich Naphtazarin ab.

Das Naphtazarin entsteht durch Erhitzen von α-Dinitronaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure und Eintragen von Zinkstückchen in die erhitzte Lösung oder durch Erhitzen des Dinitronaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure allein. Zur technischen Darstellung wird $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin in schwefelsaurer Lösung mit Schwefelsesquioxyd behandelt oder mit Lösungen des letzteren Körpers, wie sie durch Auflösen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure entstehen [3]). 10 Theile gepulvertes $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin werden in 200 kg Schwefelsäuremonohydrat eingerührt; dazu wird unter Umrühren und indem man die Temperatur nicht über 40° steigen läßt, eine Schwefelsesquioxydlösung, erhalten durch Lösen von 5 kg Schwefel in 50 kg

[1]) Die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie von Rich. Meyer, 6. Lieferung 1895, S. 1406. — [2]) D. R.-P. Nr. 41518 vom 3. April 1887 (Badische Anilin- und Sodafabrik); A. Pat. Nr. 368054, Nr. 379150; Engl. Pat. Nr. 7833 (1887); Franz. Pat. Nr. 182962. — [3]) D. R.-P. Nr. 7138 vom 20. September 1892 (Bayer).

rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt, gegeben. Die Reaction ist beendet, wenn beim Eintragen einer Probe in kaltes Wasser die blaue Lösung des stickstoffhaltigen Zwischenproductes [1]) entsteht, welches beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Ammoniakabspaltung in Naphtazarin übergeht. Man gießt nun in kaltes Wasser, filtrirt von abgeschiedenem Schwefel ab und erhitzt die Lösung zum Kochen, bis die ursprünglich blaue Farbe in die rothe des Naphtazarins übergegangen ist. Nach dem Erkalten sammelt man das abgeschiedene, reine Naphtazarin auf einem Filter und wäscht mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaction.

An Stelle des Schwefels oder Schwefelsesquioxyds können Substanzen verwendet werden, die leicht Schwefel abgeben, z. B. Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsupersulfid, Chlorschwefel, Salze der Thioschwefelsäure [2]). Die Wirkung dieser Schwefelverbindungen soll darauf beruhen, daß aus ihnen durch die vorhandene Schwefelsäure Schwefelsesquioxyd gebildet wird.

Die Bildung von lästigen Nebenproducten soll vermieden und die Ausbeute an Naphtazarin erhöht werden, wenn die Oxydation des α-Dinitronaphtalins in Gegenwart von Contactsubstanzen, wie Kieselguhr oder Thierkohle, in Schwefelsäurelösung vorgenommen wird [3]).

Nicht nur aus $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin, sondern auch aus $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin läßt sich Naphtazarin darstellen [4]). Durch Behandeln mit Schwefelsäure unter Zusatz von Reductionsmitteln, insbesondere aromatischen Aminen, Anilin, α-Naphtylamin, Phenylhydrazin ꝛc., oder Metallen, wie Zinn, Eisen ꝛc., oder reducirend wirkenden Salzen, wird $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin in ein Zwischenproduct umgewandelt, welches durch Verseifung, z. B. durch Kochen mit verdünnten Säuren, in Naphtazarin übergeht. Das Zwischenproduct entsteht auch, wenn $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin (für sich allein oder gemischt mit $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin) in schwefelsaurer Lösung der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen wird [5]).

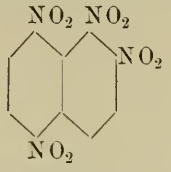
Das Naphtazarin sublimirt in braunen, cantharidenglänzenden Nadeln, welche in Wasser wenig, dagegen leicht und mit rother Farbe von Alkohol und Eisessig gelöst werden. In Alkalien ist es mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Wie bereits bemerkt, entsteht mit Natriumbisulfit eine leicht lösliche Verbindung, die sich gut zum Färben und Drucken eignet. Naphtazarin ist ein vorzüglicher Beizenfarbstoff, der auf Thonerdebeizen violette, auf Chrombeizen violettschwarze Töne erzeugt. Auf chromgebeizter Wolle kann mit hinreichenden Mengen von Farbstoff ein tiefes Schwarz gefärbt werden.

Das Naphtazarin ist neuerdings Gegenstand eingehender Untersuchungen

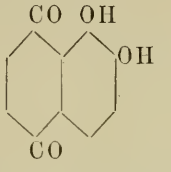
---

[1]) A. A. de Aguiar u. Al. G. Bayer, Berl. Ber. 4, 439 (1871). — [2]) D. R.-P. Nr. 77330 vom 27. Januar 1893 (Bayer); Zus. zu Nr. 71386. — [3]) D. R.-P. Nr. 84892 vom 20. April 1895 (A. Oesinger u. Co.); Franz. Pat. Nr. 250374 vom 19. September 1895; Ch. Gaßmann, Bull. de la soc. ind. de Mulhouse vom 13. November 1895. — [4]) D. R.-P. Nr. 76922 vom 10. October 1893 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [5]) D. R.-P. Nr. 79406 vom 1. Februar 1894; Zus. zu Nr. 76922 (dieselbe).

gewesen [1]). Durch die Arbeiten von Zincke und Schmidt und durch die von Will nachgewiesene glatte Ueberführung des 1, 2, 5, 8-Tetranitronaphtalins:



in Naphtazarin ist die frühere bereits von Liebermann [1]) vertretene Auffassung des Körpers als die eines Bioxynaphtochinons bewiesen. Das Naphtazarin besitzt also die Constitutionsformel:



und kann somit als das Alizarin der Naphtalinreihe bezeichnet werden [2]).

Das Dioxim des Naphtazarins entsteht, wenn Naphtazarin in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und einigen Tropfen Salzsäure in geschlossenen Röhren auf ca. 170° erhitzt wird und krystallisirt in hellbraunen Nädelchen, die sich in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelbbrauner, in Alkalien mit brauner Farbe lösen. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Naphtazarin und Hydroxylamin. Gebeizte Zeuge werden von dem Dioxim nicht angefärbt.

Diacetylnaphtazarin bildet sich beim Kochen des Naphtazarins mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat und krystallisirt in goldgelben, glänzenden, bei 189° schmelzenden Nädelchen.

Durch Behandeln einer alkoholischen Suspension von Naphtazarin mit Zinnchlorürlösung und etwas Salzsäure in der Wärme geht es in Tetraoxynaphtalin über.

Im Handel findet sich die Natriumbisulfitverbindung des Naphtazarins unter den Bezeichnungen Alizarinschwarz S in Teig, SW, SRW, WR in Teig, Alizarinblauschwarz SW, Naphtazarin S (Badische Anilin- und Sodafabrik).

Die Handelswaare stellt eine braune Paste (oder ein dunkel gefärbtes Pulver) dar, ist in kaltem Wasser nicht, in heißem Wasser mit brauner Farbe löslich; in Alkohol löst sie sich mit gelbbrauner Farbe und grüngelber Fluorescenz und in Natronlauge mit schön blauer, in Salzsäure mit braunrother Farbe.

Die mit Alizarinschwarz und Chrombeizen erzeugten Färbungen sind durch große Echtheit gegen Licht, Luft, Walke und Säuren ausgezeichnet.

---

[1]) E. Schunck u. L. Marchlewski, Berl. Ber. 27, 3462 (1894); Th. Zincke u. M. Schmidt, Ann. 286, 27; W. Will, Berl. Ber. 28, 369, 2234 (1895); C. Liebermann, ibid. 28, 1455 (1895). — [2]) Ann. 162, 334 (1872).

Erhitzt man $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure, so entsteht als Hauptproduct nicht Naphtazarin, wie dies bei Abwesenheit von Borsäure der Fall ist, sondern eine Reihe von Farbstoffen, welche von Naphtazarin verschieden sind [1]). Zu deren Darstellung werden 10 Theile $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin mit 15 Theilen krystallisirter Borsäure und 250 Theilen Schwefelsäure von 66° B. auf 100 bis 220° erhitzt, bis die Lösung eine tiefblaurothe Farbe angenommen hat; nach dem Erkalten gießt man in 1000 Liter Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiß. Ungelöst bleiben geringe Mengen von Dinitronaphtalin und ein in Natronlauge mit schmutzigviolettrother Farbe löslicher Farbstoff. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich ein Farbstoff A ab; derselbe wird abfiltrirt und das Filtrat mit Kochsalz versetzt, wobei sich ein Farbstoff B ausscheidet. (Auch hier lassen sich Zwischenproducte constatiren, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren in die eigentlichen Farbstoffe übergehen.)

Der Farbstoff A stellt ein schwarzviolettes Pulver dar, das in kaltem Wasser wenig, leichter in heißem Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Mit Eisessig entsteht eine schön blaurothe, mit Ammoniak eine violettrothe, mit Natronlauge eine violette und mit concentrirter Schwefelsäure eine johannisbeerrothe Lösung. Chromirte Wolle wird in violetten bis tiefschwarzen Tönen mit röthlichem Stich angefärbt.

Farbstoff B ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, ziemlich leicht dagegen in kalter, verdünnter Schwefelsäure, ebenso in Eisessig mit kirschrother und in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe. Die Lösung mit Ammoniak ist carminroth, die mit Natronlauge fuchsinroth gefärbt.

Er färbt auf chromgebeizter Wolle in blaustichigeren Nüancen als Farbstoff A.

Durch Behandeln von Perchlornaphtalin mit einem großen Ueberschuß von Schwefelsäureanhydrid, am besten in Form von hochprocentiger Schwefelsäure, bei Temperaturen von ca. 50° bis zur Bildung einer violetten Schmelze und Erhitzen des dabei entstandenen Zwischenproductes mit concentrirter Schwefelsäure auf 180 bis 200° entsteht ein neuer Farbstoff, der als ziegelrothes, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht lösliches Pulver erhalten werden kann [2]). Färbt Thonerdebeizen bordeauxroth, Chrombeizen schwarzbraun bis schwarz an.

Die Schwefelsäure dürfte auf das Perchlornaphtalin ähnlich wirken, wie auf Alizarin bei der Bildung von Alizarinbordeaux, d. h. wesentlich oxydirend und dabei das Chlor ganz oder theilweise eliminirend.

Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf β-Naphtochinon [3]) bildet sich ein dem Naphtazarin sehr ähnlicher Körper, das Isonaphtazarin, ein beizenfärbender Farbstoff, dessen Lacke übrigens geringe Lichtechtheit zeigen.

Wird β-Naphtochinon mit Eisenchloridlösung erwärmt, so entsteht ein Oxydationsproduct von der Formel $C_{20}H_{10}O_5$, ein Di-β-naphto-

[1]) D. R.-P. Nr. 82574 vom 28. Januar 1894 (Bayer). — [2]) D. R.-P. Nr. 66611 vom 30. Januar 1892 (Badische Anilin- und Sodafabrik), erloschen. — [3]) E. Bamberger u. M. Kitschelt, Berl. Ber. 25, 133 (1892).

chinonoxyd, das beim Kochen mit Wasser in Hydrate übergeht, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind und durch Säuren wieder in das ursprüngliche Oxyd zurückverwandelt werden. Die Hydrate färben ungebeizte Wolle braun bis schwarz, chromgebeizte Wolle rothbraun und Seide rothbraun an [1]).

Durch Einwirkung alkalischer Reductionsmittel auf Dinitronaphtalin sind schon in den ersten Jahren der Entwickelung der Theerfarbenindustrie Farbstoffe dargestellt worden [2]), ohne daß sie technische Verwendung gefunden hätten. Neuerdings ist es der Badischen Anilin- und Sodafabrik gelungen, auf diesem Wege werthvolle Farbstoffe ebensowohl in Substanz herzustellen als auch auf der Faser zu erzeugen.

Wird $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin oder ein Gemisch desselben mit $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin in alkalischer Lösung mit Traubenzucker reducirt, so geht dasselbe allmählich mit grünlicher, dann brauner bis violetter Farbe in Lösung. Es scheidet sich ein unlöslicher, violetter, metallglänzender Körper aus, der sich auf Baumwolle mit violettschwarzer bis schwarzer Farbe fixiren läßt, indem man dessen Darstellung mit dem Färben oder Drucken zu einer einzigen Operation vereinigt [3]).

Durch Behandlung mit Schwefelnatrium in wässeriger Lösung entstehen je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Producte [4]).

Ein als „Farbstoff B“ bezeichneter Körper bildet sich durch Aufkochen von 50 kg $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin mit 6000 Liter Wasser und Versetzen mit 200 kg krystallisirtem Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$), Kochen etwa $^1/_2$ Stunde, d. h. bis alles Dinitronaphtalin in Lösung gegangen, Filtriren und Versetzen der violetten Lösung mit 500 kg Salzsäure. Nach zweistündigem Kochen wird filtrirt und gewaschen. Zur weiteren Reinigung kocht man mit 5000 Liter einer zehnprocentigen Sodalösung, filtrirt von einem in Lösung gegangenen „Farbstoff C“ ab, wäscht aus und verwendet den auf dem Filter gebliebenen Rückstand zweckmäßig in Pastenform.

Der so gewonnene „Farbstoff B“ stellt eine bläulichschwarze Paste oder, in trockenem Zustande, ein kupferglänzendes Pulver dar, das in concentrirter Schwefelsäure, selbst in der Wärme, fast unlöslich ist, desgleichen in Natronlauge. Beim Erwärmen mit Sodalösung bezw. Natronlauge und Traubenzucker entsteht eine schwärzlichgrüne Lösung. Auf ungebeizter Baumwolle können nach einem besonderen Färbeverfahren (s. unten) schwarze Färbungen von hervorragender Widerstandsfähigkeit gegen Licht, Säure und Seife erzeugt werden.

Behufs Gewinnung des „Farbstoffes C“ rührt man 50 kg Dinitronaphtalin mit 160 Liter Wasser an und versetzt unter Abkühlen mit 165 kg krystallisirtem Schwefelnatrium, rührt etwa fünf Stunden bezw. so lange, bis alles Dinitronaphtalin in Lösung gegangen ist, verdünnt mit 500 Liter Wasser,

---

[1]) D. R.-P. Nr. 83042 vom 4. December 1894 (H. Wichelhaus). — [2]) Bolley's chem. Technologie d. Gespinnstfasern, 3. Lief. 1874, S. 359. — [3]) D. R.-P. Nr. 79208 vom 28. Mai 1893 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [4]) D. R.-P. Nr. 84989 vom 28. Mai 1893; A. Pat. Nr. 545336, Nr. 545337; Engl. Pat. Nr. 10996, (1893); Franz. Pat. Nr. 237610.

filtrirt, säuert kalt mit 300 kg Essigsäure an, filtrirt wiederum und wäscht aus. Zur weiteren Reinigung kocht man mit 5000 Liter einer 10-procentigen Sodalösung, filtrirt von ungelöstem „Farbstoff B“ ab, fällt aus dem Filtrat den „Farbstoff C“ mit Essigsäure oder Salzsäure, filtrirt, wäscht und verwendet das Product in Pastenform. Es stellt einen grünschwarzen Teig oder, getrocknet, ein blauschwarzes Pulver mit Metallglanz dar, löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit schmutziggrüner, in heißer Sodalösung mit violetter, in Natronlauge von 30° mit bläulichvioletter und in Schwefelnatriumlösung mit violetter Farbe. In heißem Kalkwasser entsteht eine violettrothe Lösung mit grüner Fluorescenz; Soda (oder Natronlauge) und Traubenzucker geben beim Erhitzen eine violette, dann bläuliche Lösung. Baumwolle wird in schönen schwarzen Tönen angefärbt.

Diese Farbstoffe lassen sich nicht nach den üblichen Färbe- und Druckmethoden auf der Faser befestigen. Sie werden durch Kochen der Faser mit dem Farbstoff bei Gegenwart von Soda (oder Natronhydrat, Wasserglas, Schwefelnatrium ꝛc.) mit oder ohne Mitwirkung von Traubenzucker oder Milchzucker fixirt [1]).

Die Farbstoffe lassen sich auch direct auf der Faser erzeugen, indem man letztere z. B. mit der durch Gummi ꝛc. verdickten Mischung von Dinitronaphtalin und Schwefelnatrium imprägnirt, trocknet und die Farbe durch schwaches Dämpfen oder durch eine Säurepassage entwickelt [2]).

Einen wasserlöslichen Farbstoff kann man erhalten, wenn man den in kalter Natronlauge unlöslichen „Farbstoff B“ (oder Gemische desselben mit „Farbstoff C“) mit verdünnter Natronlauge oder anderen, stark alkalischen Lösungen, wie z. B. Natriumsulfid, bei 100° C. bis zur Lösung erhitzt. Der in Wasser leicht lösliche Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz [3]).

Im Handel finden sich hierher gehörige Producte unter nachstehenden Bezeichnungen.

Echtschwarz B [3]) entsteht durch Behandlung von $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalin mit Schwefelnatrium in wässeriger Lösung und stellt eine schwarzblaue, in Wasser oder Alkohol unlösliche Paste dar, die ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade echt schwarz färbt.

Echtschwarz BS [4]) ist das Einwirkungsproduct von Alkalien auf Echtschwarz B. Bildet einen blauschwarzen Teig, der in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Aus den Lösungen ist der Farbstoff durch Säuren fällbar. In trockenem Zustande löst er sich in concentrirter Schwefelsäure mit schmutziggrüner Farbe. Färbt, mit der fünf- bis achtfachen Menge Wasser verdünnt, vegetabilische Fasern und Seide direct in der Kälte echt tiefschwarz.

Einen, ungebeizte Baumwolle schon in kaltem Bade intensiv und echt blau anfärbenden Farbstoff erhalten die Farbenfabriken Fr. Bayer u. Co.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 85328 vom 15. Aug. 1893 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [2]) D. R.-P. Nr. 84989. — [3]) D. R.-P. Nr. 88847 vom 1. November 1894 (Badische Anilin- u. Sodafabrik); A. Pat. 546576; Engl. Pat. Nr. 22603, (1894); Franz. Pat. Nr. 243142. — [4]) Chem. Industrie 1896, S. 7. — [5]) Ibid. 1896, S. 525.

durch Erhitzen (oder Verschmelzen) von $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin mit 8 bis 16 Theilen eines Schwefelalkalis in wässeriger Lösung oder Suspension[1]).

Behandelt man $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin mit Traubenzucker (oder Milchzucker, Schwefelnatrium, Zinnoxydulnatron, Zinkstaub) in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden, so bildet sich ein blauvioletter, in Wasser vollkommen löslicher Farbstoff, welcher ungebeizte Wolle in ungesäuertem Bade in lebhaften violettblauen Tönen anfärbt[2]). Er ist in Natronlauge mit blaugrüner, in Ammoniak mit rein blauer Farbe löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung mit grüner Fluorescenz, in Alkohol ist der Farbstoff fast unlöslich.

Derselbe Farbstoff entsteht, wenn $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin *zuerst* mit Sulfiten oder Bisulfiten in der Wärme behandelt und alsdann die erhaltene Lösung bei circa 80° mit den erwähnten Reductionsmitteln versetzt wird[3]).

Bei Anwendung von $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin wird ein *brauner Farbstoff*[4]) und indem man ein Gemisch von $\alpha_1\alpha_4$- und $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin mit Sulfiten und Traubenzucker ꝛc. behandelt, ein *violettschwarzer bis schwarzer Farbstoff*[5]) erhalten.

Wird $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin mit schwach rauchender Schwefelsäure so lange behandelt, bis eine in Wasser gegossene Probe sich in Natronlauge mit gelber Farbe löst, so erhält man durch Eingießen der Schmelze in Wasser, Filtriren des gebildeten Niederschlages und Umkrystallisiren des trockenen Körpers aus Eisessig eine in *gelben Nadeln krystallisirende Substanz*, welche die Faserstoffe nicht anfärbt, jedoch in Farbstoffe übergeführt werden kann[6]).

Ein ähnliches Product wird aus $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin erhalten[7]).

Aus *Dinitrochlornaphtalin* läßt sich durch Behandeln mit Schwefelalkalien, Filtriren und Versetzen des Filtrates mit Säuren ebenfalls ein schwarzer Farbstoff herstellen[8]). Dieser bildet ein grünlichschwarzes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Schwefelsäure unlöslich, in heißer Natronlauge und Schwefelnatrium löslich ist, und ungebeizte Baumwolle in kaltem und heißem Bade in graublauen bis schwarzen Nüancen anfärbt, die sehr alkali-, säure-, seife- und waschecht sind.

Galloflavin.

Dieser Farbstoff wurde 1886 von R. *Bohn* durch gemäßigte Oxydation einer alkalischen Gallussäurelösung gewonnen[9]).

---

[1]) P.-A. F. Nr. 8283 vom 3. Mai 1895 (*Bayer*). — [2]) D. R.-P. Nr. 88236 vom 23. November 1895, D. R.-P. Nr. 92471 vom 14. Juni 1896, 1. Zus. zu Nr. 88236 (*Badische Anilin- u. Sodafabrik*). — [3]) D. R.-P. Nr. 92471 vom 14. Juni 1896 (*dieselbe*); 1. Zus. z. D. R.-P. Nr. 88236. — [4]) P.-A. B. Nr. 19518 vom 19. August 1896; Zus. zu Nr. 88236. — [5]) D. R.-P. Nr. 92472 vom 18. August 1896 (*dieselbe*); 2. Zus. z. D. R.-P. Nr. 88236. — [6]) D. R.-P. Nr. 90414 vom 12. November 1895 (*dieselbe*). — [7]) D. R.-P. Nr. 91391 vom 27. Juni 1896; Zus. z. D. R.-P. Nr. 90414 (*dieselbe*). — [8]) A. P. Nr. 560334 vom 19. Mai 1896 (*Bayer*). — [9]) D. R.-P. Nr. 37934 vom 20. April 1886; A. Pat. Nr. 348613; Engl. Pat. Nr. 6413, (1886); Franz. Pat. Nr. 175835.

Zu seiner Darstellung [1]) verwendet man am besten nur wenig mehr wie 2 Molecüle KOH auf 1 Molecül Gallussäure und verfährt folgendermaßen. Man löst 50 g Gallussäure in 875 ccm Alkohol (95 Proc.) und 1 Liter Wasser und kühlt die Flüssigkeit so stark ab, daß sie eine Temperatur von — 5° bis + 5° annimmt. Dann versetzt man mit 135 ccm Kalilauge von 30°B. und leitet während fünf Stunden Luft ein. Es scheidet sich das in verdünntem Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz des Galloflavins aus. Dasselbe wird abfiltrirt, abgesaugt oder gepreßt, in warmem Wasser gelöst und mit einer Säure versetzt. Wird vor dem Ansäuern das Salz mit Wasser bei Luftabschluß auf 90° erwärmt und dann mit Salzsäure gefällt, so erhält man das Galloflavin in Form grünlichgelber Krystallblättchen.

Die ausgeschiedene Farbsäure wird von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und kann nach dem Auswaschen direct zum Färben und Drucken verwendet werden.

Die Bildung des neuen Farbstoffs erfolgt besser bei Gegenwart von Kalihydrat wie von Aetznatron, ferner ist es zweckmäßiger, in alkoholischer wie in wässeriger Lösung zu arbeiten. Alkohol wirkt offenbar in der Art günstig ein, daß sich das Kaliumsalz des Galloflavins in unlöslichem Zustande ausscheidet und dadurch vor weiterer Oxydation geschützt wird.

Galloflavin ist am nächsten mit der Ellagsäure verwandt, unterscheidet sich aber von dieser durch seinen ausgesprochenen Farbstoffcharakter, sowie dadurch, daß es mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure die für die Ellagsäure charakteristische Rothfärbung nicht zeigt.

Dem Galloflavin kommt wahrscheinlich die Formel $C_{13}H_6O_9$ zu [2]); es leitet sich vielleicht vom Diphenylenketonoxyd ab. Die Bildung erfolgt im Sinne nachstehender Gleichung:

$$2\,C_7H_6O_5 + 4\,KOH + 2\,O_2 = \underset{\text{Galloflavinkalium}}{C_{13}H_4O_9K_2} + K_2CO_3 + 6\,H_2O.$$

Galloflavinkalium stellt ein grünlichgelb gefärbtes Salz dar, das in Alkohol unlöslich und sehr wenig löslich in kaltem Wasser ist. Beim Kochen mit Wasser tritt eine theilweise Spaltung ein und es scheidet sich freies Galloflavin aus.

Beim Erwärmen von Galloflavin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht eine leicht krystallisirbare Acetylverbindung, die wahrscheinlich vier Acetyle enthält.

Galloflavin, aus der alkalischen Lösung gefällt, bildet grünlichgelbe Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich sind; besser löst es sich in Eisessig und noch reichlicher in Anilin. In Alkalien ist es mit gelber Farbe löslich; an der Luft werden diese Lösungen dunkel gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, Wasser scheidet aus dieser Lösung den Farbstoff wieder unverändert aus.

---

[1]) R. Bohn u. C. Gräbe, Berl. Ber. 20, 2323 (1887). — [2]) Berl. Ber. 15, 2327 (1887).

Farbstoff aus	Aussehen des Farbstoffes in		Löslichkeit in Wasser		Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Natriumcarbonat	Natronlauge	Alkohol	Färbung auf chromgebeizter Wolle
	Teigform	Pulver	kalt	heiß					
Salicylsäure (o-Oxybenzoësäure)	gelb	bräunlichgelb	unlöslich	etwas löslich	bräunlichgelb	schmutzig grünlichgelb	schmutzig bräunlichgelb	ziemlich leicht löslich, gelb	rein gelb
m-Oxybenzoësäure	gelb bis bräunlichgelb	gelbbraun	dgl.	dgl.	röthlichgelb	röthlichgelb	bräunlichgelb	ziemlich leicht löslich, röthlichgelb	rein gelb
Sym. m-Dioxybenzoësäure	gelb bis grünlichgelb	grünlichgelb	dgl.	unlöslich	gelb	erst gelbe, dann grüne Lösung, bei großem Ueberschuß gelb mit brauner Fällung	gelbroth	ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich	kräftiges röthliches Gelb
Sym. m-Dioxybenzoësäureäthylester	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Gallussäure	hellgrüngelb	hellgelblich	dgl.	dgl.	dgl.	erst blau bis blaugrün, im Ueberschuß grüne Fällung	grünlichgelb	schwer löslich	grünlichgelb
Gallussäureäthylester	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Tannin	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.

Galloflavin bildet mit den Oxyden von Aluminium und Chrom gefärbte unlösliche Salze. Der Thonerdelack ist grünlichgelb; der gelbe Chromlack zeichnet sich durch besondere Beständigkeit gegen Seife und Licht aus.

Das Handelsproduct stellt eine matt grünlichgelbe Paste (20-procentig) dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich ist.

Der Farbstoff wird ausschließlich auf Chrombeizen für Baumwolle, Wolle und Seide in der Färberei und Druckerei für sich allein oder in Combination mit Alizarinfarbstoffen angewendet. In der Wollfärberei wird er an Stelle des Gelbholzes benutzt; die erzeugten Färbungen besitzen aber eine geringe Lichtechtheit.

Durch Oxydation von aromatischen Oxycarbonsäuren in schwefelsaurer Lösung mittelst überschwefelsaurer Salze oder direct durch den elektrischen Strom lassen sich Beizenfarbstoffe darstellen, welche auf chromgebeizter Wolle sehr schöne, kräftige, gelbe Nüancen liefern, die sich zum Theil durch große Licht- und Walkechtheit auszeichnen und die hinsichtlich ihrer Färbeeigenschaften dem Galloflavin nahe zu stehen scheinen [1]). Man verfährt zu deren Darstellung folgendermaßen. Die Oxycarbonsäuren werden in Schwefelsäure gelöst und mit der zweifach molecularen Menge eines überschwefelsauren Salzes versetzt. Die Reaction tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; Erwärmen beschleunigt sie; die Schwefelsäure kann in den verschiedensten Concentrationen angewendet werden, ohne daß das Resultat wesentlich geändert wird, und ebenso kann auch die Menge des Persulfates variiren. An Stelle eines überschwefelsauren Salzes kann auch direct die oxydirende Wirkung des elektrischen Stromes benutzt werden.

Die Eigenschaften einiger, nach diesem Verfahren darstellbaren Farbstoffe sind in der Tabelle auf S. 107 zusammengestellt.

Trioxybenzophenon und Gallacetophenon.

Im Jahre 1889 hat R. Bohn [2]) die Bedeutung der aromatischen Oxyketone als Farbstoffe erkannt und darauf hingewiesen, daß dieselbe durch das Vorhandensein von zwei benachbarten Hydroxylgruppen bedingt ist. Solche Oxyketonderivate können erhalten werden:

a) durch Condensation von fetten oder aromatischen Carbonsäuren bezw. deren Substitutionsproducten mit Pyrogallol;

b) durch Condensation von Gallussäure oder Pyrogallolcarbonsäure mit anderweitigen Phenolen;

c) durch Condensation mit den Chloriden bezw. Anhydriden der betreffenden Carbonsäuren (an Stelle der freien Säuren) [3]).

Man kann z. B. wie folgt verfahren:

---

[1]) D. R.-P. Nr. 85390 vom 12. März 1895 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [2]) D. R.-P. Nr. 49149 vom 24. April 1889 (Badische Anilin- u. Sodafabrik); A. Pat. Nr. 415088; Engl. Pat. Nr. 8373 (1889); Nr. 9447 (1889); Nr. 9428 (1889); Franz. Pat. Nr. 198281. — [3]) D. R.-P. Nr. 50451 vom 28. Mai 1889; 2. Zus. zu Nr. 49149.

50 kg Pyrogallol werden mit 50 kg Benzoësäure bei 145° verschmolzen und in die Schmelze unter stetigem Rühren nach und nach 150 kg Chlorzink eingetragen. Nach etwa drei Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Die Schmelze wird in 300 Liter kochenden Wassers gelöst, zweckmäßig unter Zusatz von Thierkohle zwei Stunden lang gekocht und filtrirt. Aus der Lösung scheidet sich der Farbstoff in Form hellgelber Nadeln aus. Die Krystalle enthalten ein Molecül Krystallwasser und schmelzen bei 137 bis 138° (bezw. 140 bis 141°) [1]). An Stelle der Benzoësäure kann man Benzoylchlorid [2]), Benzoësäureanhydrid [1]) oder Benzotrichlorid [3]) anwenden. Der gebildete Farbstoff ist Trioxybenzophenon, $C_6H_5 . CO . C_6H_2(OH)_3$; er löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig. Die Lösungen in Alkalien oder in concentrirter Schwefelsäure sind intensiv gelb gefärbt. In überschüssiger Natronlauge gelöst, zieht er begierig Sauerstoff aus der Luft an unter Bildung eines grünen Oxydationsproductes. Er krystallisirt in gelben Nadeln und liefert eine Triacetylverbindung vom Schmelzpunkt 117° C. [1]).

Im Handel findet sich der Farbstoff unter der Bezeichnung Alizaringelb A in Form einer grangelben Paste von 20 Proc. Farbstoffgehalt, die mit Thonerde gebeizte Baumwolle goldgelb färbt. Er wird namentlich im Kattundruck angewandt [4]). Die erzeugten Färbungen zeichnen sich durch Echtheit gegen Licht, Luft, Säuren, Alkalien und Seifen aus.

Alizaringelb C (Gallacetophenon) ist das Einwirkungsproduct von Eisessig und Chlorzink auf Pyrogallol [5]) und stellt ebenfalls eine grangelbe Paste von 20 Proc. Farbstoffgehalt dar.

In reinem Zustande bildet es gelbliche oder weiße Blättchen, die bei 168° schmelzen und sich in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht lösen. In Alkohol ist der Körper leicht löslich, ebenso in Natronlauge mit bräunlicher, in Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. Mit Thonerdebeizen entstehen grünstichiggelbe Töne, mit Chrombeizen braune und mit Eisenbeizen graue bis schwarze Färbungen. Gallacetophenon hat seiner antiseptischen Eigenschaften wegen auch Aufnahme in den Arzneimittelschatz gefunden. Es ist viel weniger giftig als Pyrogallol.

Diese beiden Farbstoffe eignen sich hauptsächlich als Ersatz des schönen, aber wenig echten Kreuzbeerengelbs.

Von anderen, hierher gehörigen Farbstoffen, die jedoch keine technische Verwendung gefunden zu haben scheinen, seien nachstehend einige erwähnt:

Trioxymonochlorbenzophenon [6]) (aus Pyrogallol und p-Chlorbenzoësäure);

Tetraoxybenzophenon [6]) [7]) (aus Pyrogallol und Salicylsäure);

---

[1]) C. Gräbe u. A. Eichengrün, Ann. 269, 295; Berl. Ber. 24, 967 (1891). — [2]) D. R.-P. Nr. 50451. — [3]) D. R.-P. Nr. 54661 vom 6. Mai 1890 (Badische Anilin- u. Sodafabrik). — [4]) D. R.-P. Nr. 50234 vom 28. Mai 1889. — [5]) Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chem. 1881, 23 (N. F.), 538. — [6]) D. R.-P. Nr. 49149. — [7]) C. Gräbe u. A. Eichengrün, Ann. 269, 295.

Tetraoxybenzophenon[1]) (aus Pyrogallol und m-Oxybenzoësäure);
Tetraoxybenzophenon[1]) (aus Pyrogallol und p-Oxybenzoësäure);
Tetraoxyphenyltolylketon[1]) (aus Pyrogallol und m-Kresotinsäure);
Pentaoxybenzophenon[1]) (aus Pyrogallol und β-Resorcylsäure);
Pentaoxybenzophenon[1]) (aus Gallussäure und Resorcin);
Hexaoxybenzophenon[1]) (aus Pyrogallol und Gallussäure);
Hexaoxybenzophenon[1]) (aus Pyrogallol und Pyrogallolcarbonsäure);
Trioxyäthylphenylketon[1]) (aus Pyrogallol und Propionsäure);
Trioxypropylphenylketon[1]) (aus Pyrogallol und Normalbuttersäure);
Trioxybutylphenylketon[1]) (aus Pyrogallol und Valeriansäure);
Tetraoxynaphtylphenylketon[2]) [3]) (aus Gallussäure und α-Naphtol);
Trioxyphenyltolylketon[3]) (aus Pyrogallol und α-Toluylsäure).

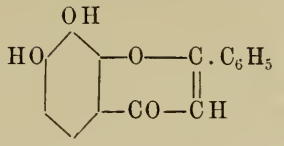
Andere Oxyketone erhalten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning[4]) aus Protocatechusäure. Durch Erhitzen derselben mit Brenzcatechin in Gegenwart von Chlorzink entsteht ein Tetraoxydiphenylketon; ein Pentaoxydiphenylketon vom Schmelzpunkt 145° bildet sich durch Einwirkung von Protocatechusäure auf Pyrogallol. Auch diese Farbstoffe erzeugen auf chromgebeizter Baumwolle und Wolle gelbe Färbungen, welche sich durch große Echtheit auszeichnen.

Gallochloracetophenon, $C_6H_2(OH)_3CO.CH_2Cl$, entsteht durch Behandeln von Pyrogallol mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid. Mit Bromessigsäure läßt sich in analoger Weise Gallobromacetophenon gewinnen[5]).

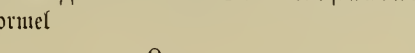
Aus Gallochloracetophenon lassen sich neue Farbstoffe darstellen. Nach den Untersuchungen von P. Friedländer und H. Rüdt[6]) condensiren sich Benzaldehyde mit o-Oxyacetophenonalkoholen zu Körpern, welche auch entstehen, wenn an Stelle des Alkohols ihre inneren Anhydride oder die entsprechenden o-Oxychlor-(brom-)acetophenone angewendet werden. Die neuen Substanzen sind in Wasser schwer löslich, gelb gefärbt und, sofern sie zwei Hydroxylgruppen in der o-Stellung enthalten, kräftige Beizenfarbstoffe. Solche werden erhalten, wenn Gallochloracetophenon mit Benzaldehyd[7]) oder m-Oxy-, m-Nitro- und m-Amidobenzaldehyd in verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Kalilauge in der Kälte oder mit Kreide bei Siedetemperatur behandelt werden. Der aus Benzaldehyd und Gallochloracetophenon sich bildende Farbstoff giebt mit Thonerdebeizen gelbe [bezw. orange[8])] und mit Chrombeizen braune Lacke und ist nach Friedländer und Rüdt wahrscheinlich ein Dioxyflavin[8]):

---

[1]) D. R.-P. Nr. 49149. — [2]) C. Gräbe u. A. Eichengrün, Ann. 269, 313; Berl. Ber. 24, 967 (1891). — [3]) D. R.-P. Nr. 50450. — [4]) D. R.-P. Nr. 72446 vom 10. November 1891 (Höchst). — [5]) M. Nencki, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1, 110 (1893); [Berl. Ber. 26, R., 587 (1893)]. — [6]) Berl. Ber. 29, 878, 1751 (1896). — [7]) D. R.-P. Nr. 89602 vom 21. Januar 1896 (Cassella). — [8]) P. Friedländer u. R. Löwy, Berl. Ber. 29, 2430.



das mit den natürlich vorkommenden gelben Farbstoffen in naher Beziehung steht, während ihn L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki[1]) als ein Oxindogenid von der Formel



auffassen.

Interessante Untersuchungen über Oxyderivate des Benzophenons sind von A. Komarowsky und St. v. Kostanecki[2]) und von E. Nölting und A. Meyer[3]) veröffentlicht worden.

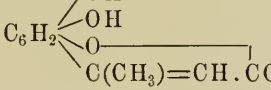
Styrogallol.

Durch Einwirkung von Zimmtsäure auf Gallussäure bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels entsteht Styrogallol[4]), das nach den Untersuchungen von v. Kostanecki[5]) als ein Dioxyanthracumarin aufzufassen ist. Es färbt Thonerdebeize orangegelb, hat aber keine technische Verwendung gefunden.

Dibromdioxy-β-methylcumarin.

Unter der Bezeichnung „Anthracengelb" wird von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. ein Farbstoff in den Handel gebracht, welcher durch Bromiren des Dioxymethylcumarins gebildet wird[6]).

Dioxy-β-methylcumarin



bildet sich in theoretischer Menge[7]) durch Condensation von Pyrogallol und Acetessigäther; es krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Nadeln, die bei 235° schmelzen und besitzt bereits einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter, indem es Wolle in saurem Bade oder chromgebeizte Wolle in neutralem Bade anfärbt; die Bäder werden jedoch nur theilweise ausgezogen. Dieser Uebelstand

---

[1]) Berl. Ber. 29, 1886 (1896). — [2]) Ibid. 27, 1997 (1894). — [3]) Bull. de la soc. ind. de Mulhouse, 18. Juni 1894. — [4]) D. R.-P. Nr. 40375 vom 24. October 1887; Berl. Ber. 20, 2588. — [5]) Berl. Ber. 20, 3143 (1887). — [6]) D. R.-P. Nr. 52627 vom 30. November 1889; Engl. Pat. Nr. 8411 (1890). — [7]) H. von Pechmann u. C. Duisberg, Berl. Ber. 26, 2127 (1883).

kann durch Einführung saurer Gruppen, namentlich von Chlor und Brom, in das Molecül des Dioxy-β-methylcumarins beseitigt werden. Zur Gewinnung solcher Substitutionsproducte wird fein gepulvertes Dioxy-β-methylcumarin in Alkohol oder Eisessig suspendirt und mit der erforderlichen Menge Brom bezw. Chlor behandelt oder der Einwirkung unterbromigsaurer oder unterchlorigsaurer Salze ausgesetzt.

Das Handelsproduct stellt eine fast weiße Paste dar, die in Wasser schwer löslich ist. Mit Natronlauge entsteht eine braune Lösung, aus welcher auf Zusatz von Säure der Farbstoff in weißen Flocken ausgefällt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schwach brauner Farbe. Er kann nach Art der Alizarinfarbstoffe gefärbt werden. Auf chromgebeizter Wolle entstehen grünlichgelbe Färbungen, welche sich durch Licht- und Walkechtheit auszeichnen.

Alphabetisches Sachregister.

Alizarin, 24, Handelsmarken 32, 38, 40, Schmelze 24, Substitutionsproducte 35 ff.
Alizarinblau 86.
— S 89.
Alizarinblaugrün 93.
Alizarinblaumarken 88, 89.
Alizarinblauschwarz 86, 101.
Alizarinblauschwefelsäure 93.
Alizarin, blaustichig 32.
Alizarinblausulfosäuren 90.
Alizarinborat 33.
Alizarinbordeaux 45 ff. Handelsmarken 52.
Alizarinbordeauxsulfosäure 53.
Alizarincardinal 37.
Alizarincarmin 40.
Alizarincyanine 54, 58, 85. Tabelle 57.
Alizarincyanin G 74, 76.
Alizarincyaninschwarz G 86.
Alizarincyaninsulfosäuren 59.
Alizaringelb 109.
Alizaringranat R 37.
Alizaringrün S 92, 96.
Alizaringrünsulfosäure 94.
Alizarinhexacyanin 54, 56.
Alizarinindigblau S 97.
Alizarinmarron 39.
Alizarinorange 38.
Alizarinschwarz 92, 101.
Alizarinsulfosäuren 39.
α-Amidoalizarin 36.
β-Amidoalizarin 38.
Amidoalizarinblau 90.
α-Amidoalizarinsulfosäure 41.
Amidooxyanthrachinone 65.
Anthracen 7, quant. Bestimmung 10, Sublimation 11.
Anthracenblau 60, 66.
Anthracenbraun 43.
Anthracenfarbstoffe 1 ff., Abriß ihrer Geschichte 1 ff.
Anthracensulfosäuren 8.
Anthrachinolinchinone 86.
Anthrachinon 10, Reinigung 14, Sublimation 16, Sulfirung 19.
Anthrachinonsulfosäuren 18.
Anthrachrysondisulfosäure 67.
Anthrachrysonfarbstoffe 67.
Anthradichinone 70, Tabelle 72. Einwirkung von Ammoniak 78. Einwirkung von Phenolen 73.
Anthragallol 42.
Anthragallolbordeaux 46.
Anthrapurpurin 32.
Anthrapurpurinbordeaux 46.
Anthrapurpurincyanin 55.
Anthrarufinbordeaux 46.

Brillantalizarincyanin R 65.
Bromalizarin 35.
Bromalizarinbordeaux 52.

Chromlaugen des Anthrachinons, Verarbeitung 18.

Diamidoanthrachryson 69.
Dibromdioxy-β-methylcumarin 111.
Dichloranthracen 48.
— Sulfirung 22.
Dinitroanthrachryson 69.
Dinitroanthrachrysondisulfosäure 67.
Disulfohydroanthrachryson 68.

Echtschwarz 104.
Erythrooxyanthrachinon 46.

Farbstoffe aus Dinitronaphtalin 99.
— aus Oxyanthrachinonen u. Aminen 80 ff.
— aus Oxyanthrachinonen und Ammoniak 74 ff., Tabellen 76 ff.
— aus Oxycarbonsäuren durch Oxydation 108.
Flavopurpurin 32.
Flavopurpurinbordeaux 46.
Flavopurpurincyanin 55.

Gallacetophenon 108.
Galloflavin 105.

Hexaoxyanthrachinone 44, 47, 54, 61.

Isonaphtazarin 102.

Leukochinizaringrün 83.
Leukooxyanthrachinone 70.

Naphtazarin 99.
α-Nitroalizarin 35.
β-Nitroalizarin 37.
Nitroalizarinblau 90.
α-Nitroalizarinbordeaux 52.
β-Nitroalizarinbordeaux 53.
Nitroanthrachinone, Ueberf. in Farbstoffe 61 ff.
α-Nitroanthrapurpurin 36.
α-Nitroflavopurpurin 36.
Nitrooxyanthradichinone 71 ff., Tabelle 72.

Oxyanthrachinone 22 ff.
Oxyanthrachinonsulfosäure, Ueberf. in Farbstoffe mit Persulfat, Tabelle 60.
Oxyanthrapurpurinbordeaux 51.
Oxychrysazinbordeaux 47.
Oxyflavopurpurin 51.
Oxyflavopurpurinbordeaux 51.

Pentaoxyanthrachinone 44, 54.
Polyoxyanthrachinolinchinone 94.
Purpurin 32, Substitutionsproducte 35 ff.
Purpurinbordeaux 46.
Purpurinsulfosäure 40.

Rohanthracen, Reinigung 7.

Säurealizarinblau 69.
Säurealizaringrün 68.
Styrogallol 111.
Sulfosäuren aus stickstoffhaltigen Oxyanthrachinonderivaten 84.

Tetranitroanthrachryson 69.
Tetraoxyanthrachinone 44.
Trioxybenzophenon 108.

Wasserdampferhitzungsapparat 12.